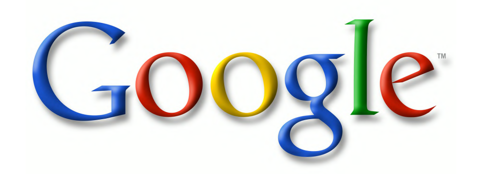
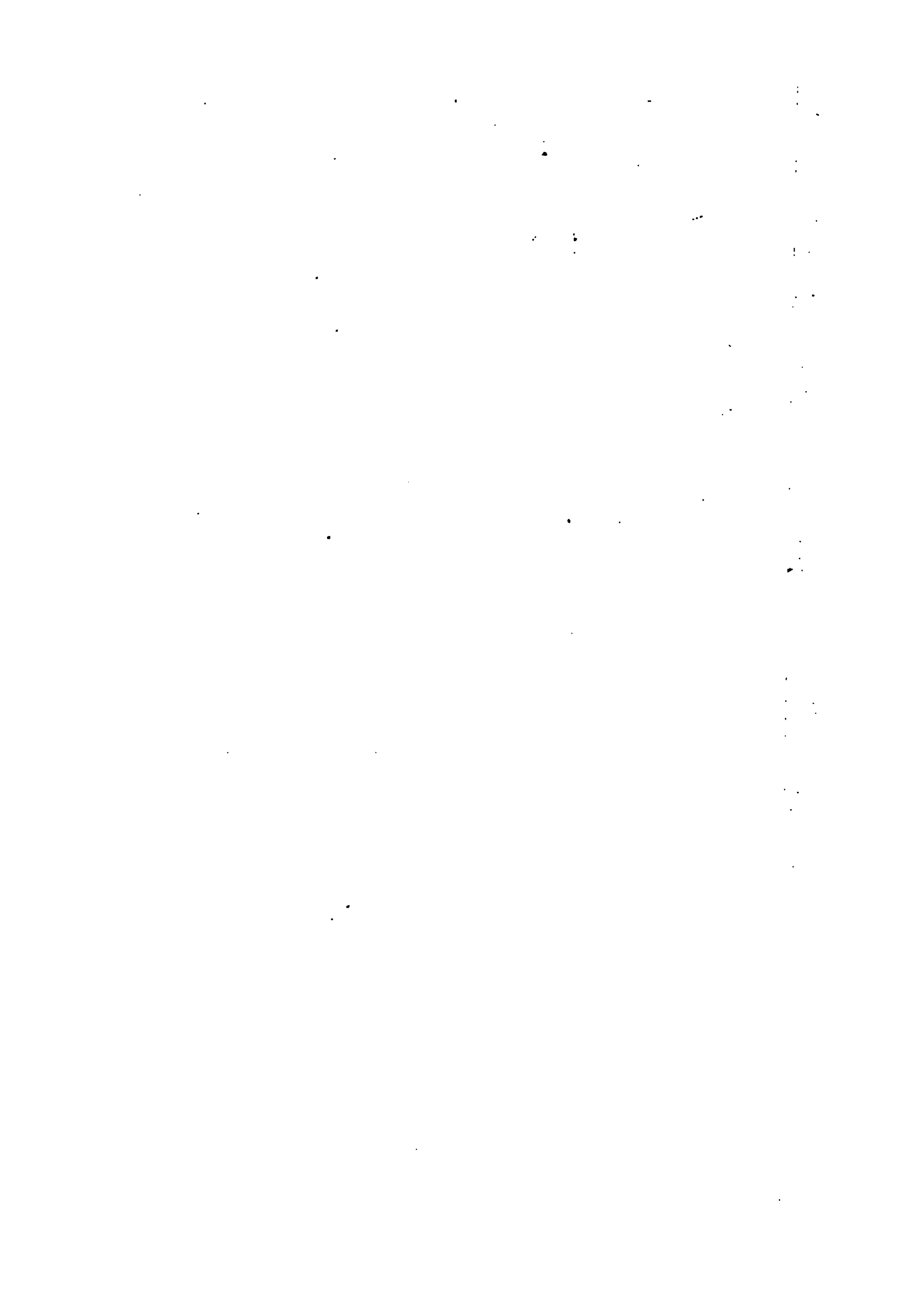
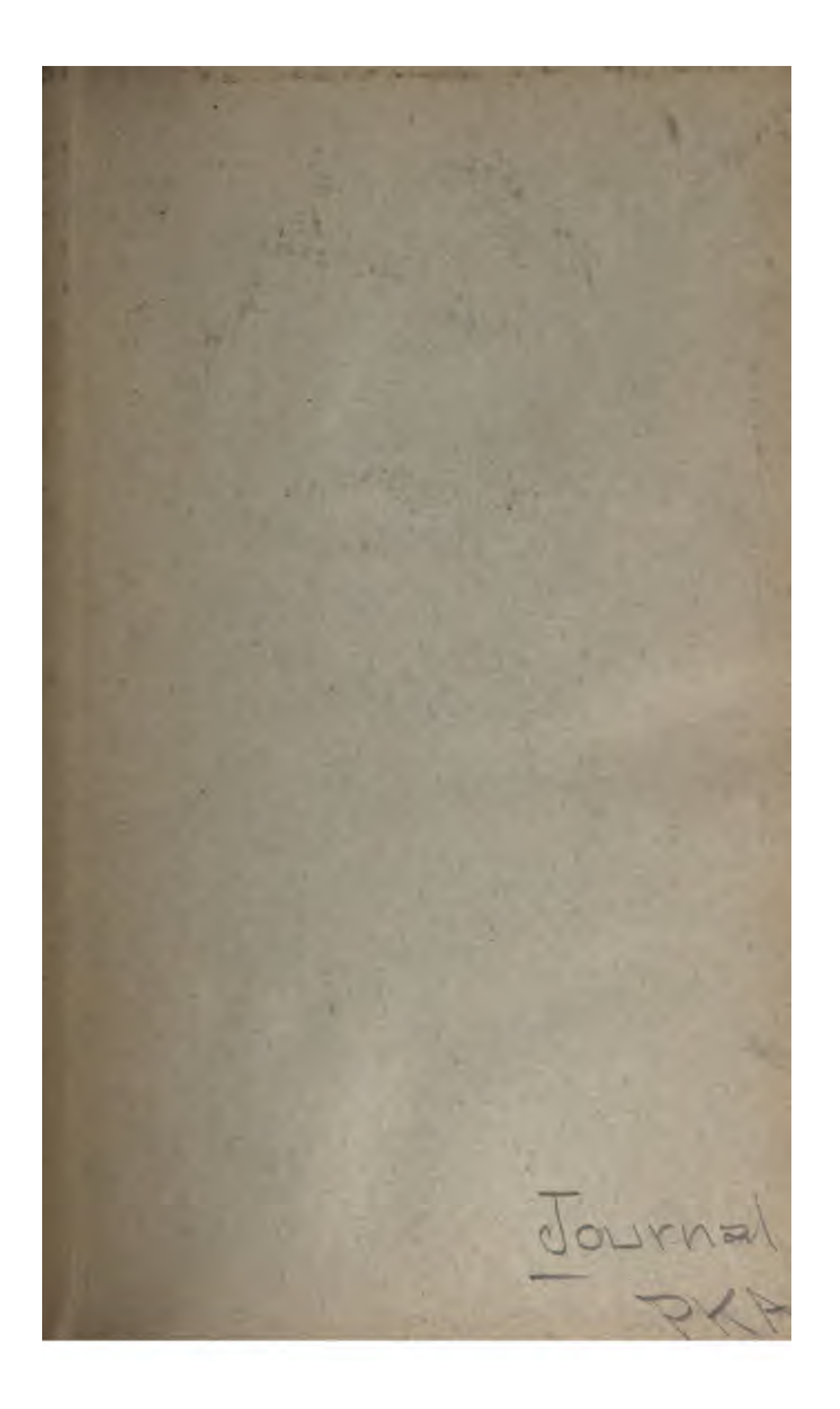
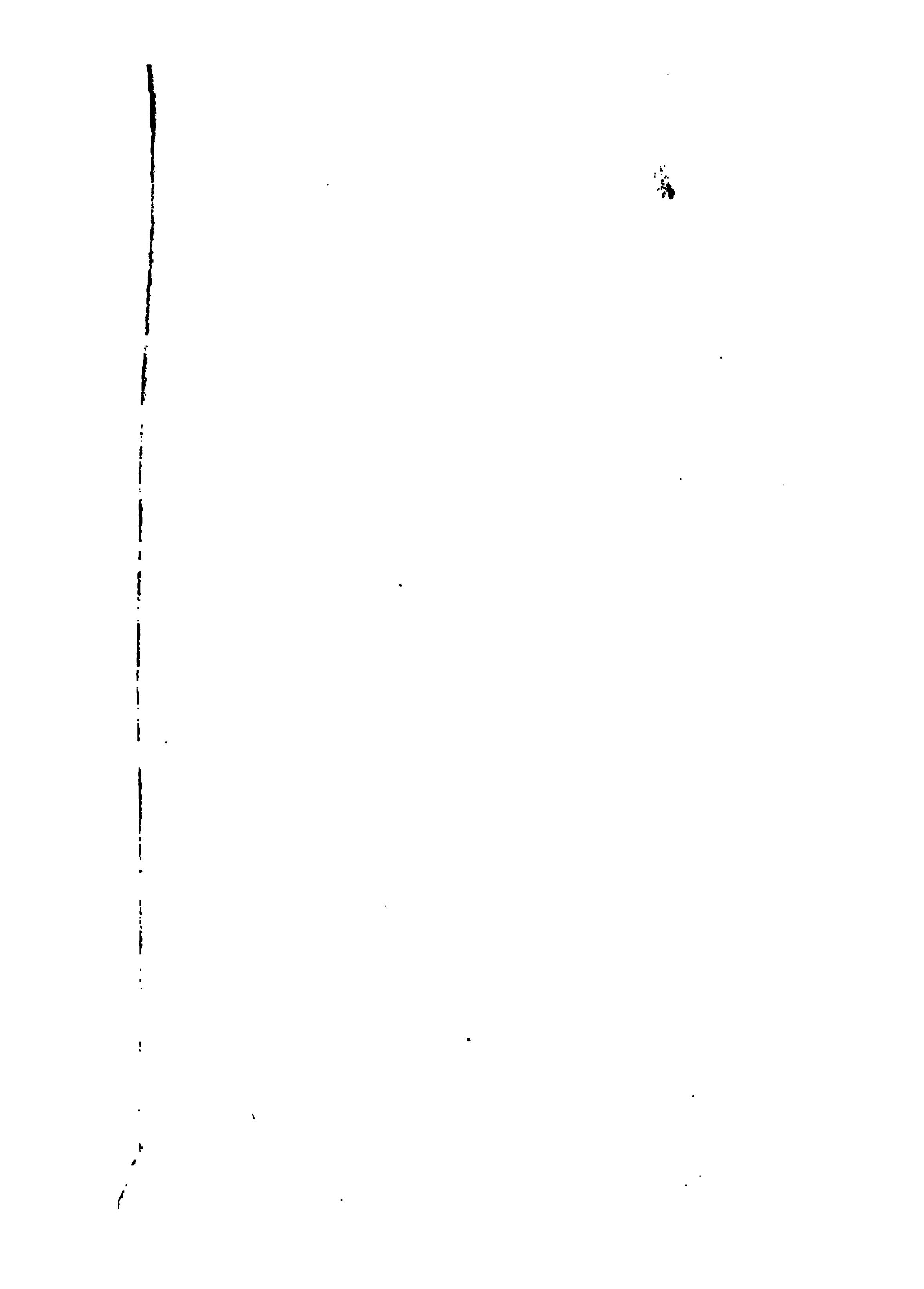





Journal





JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1854.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1854.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER.

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

DREI UND SECHZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

van ANKUM, HEINTZ, HERTH, LASCH, OSANN, PETZHOLDT, FRH. v. REICHENBACH, TH. SCHEERER, F. SCHULZE, O. STEIN.

LEIPZIG 1854.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des drei und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

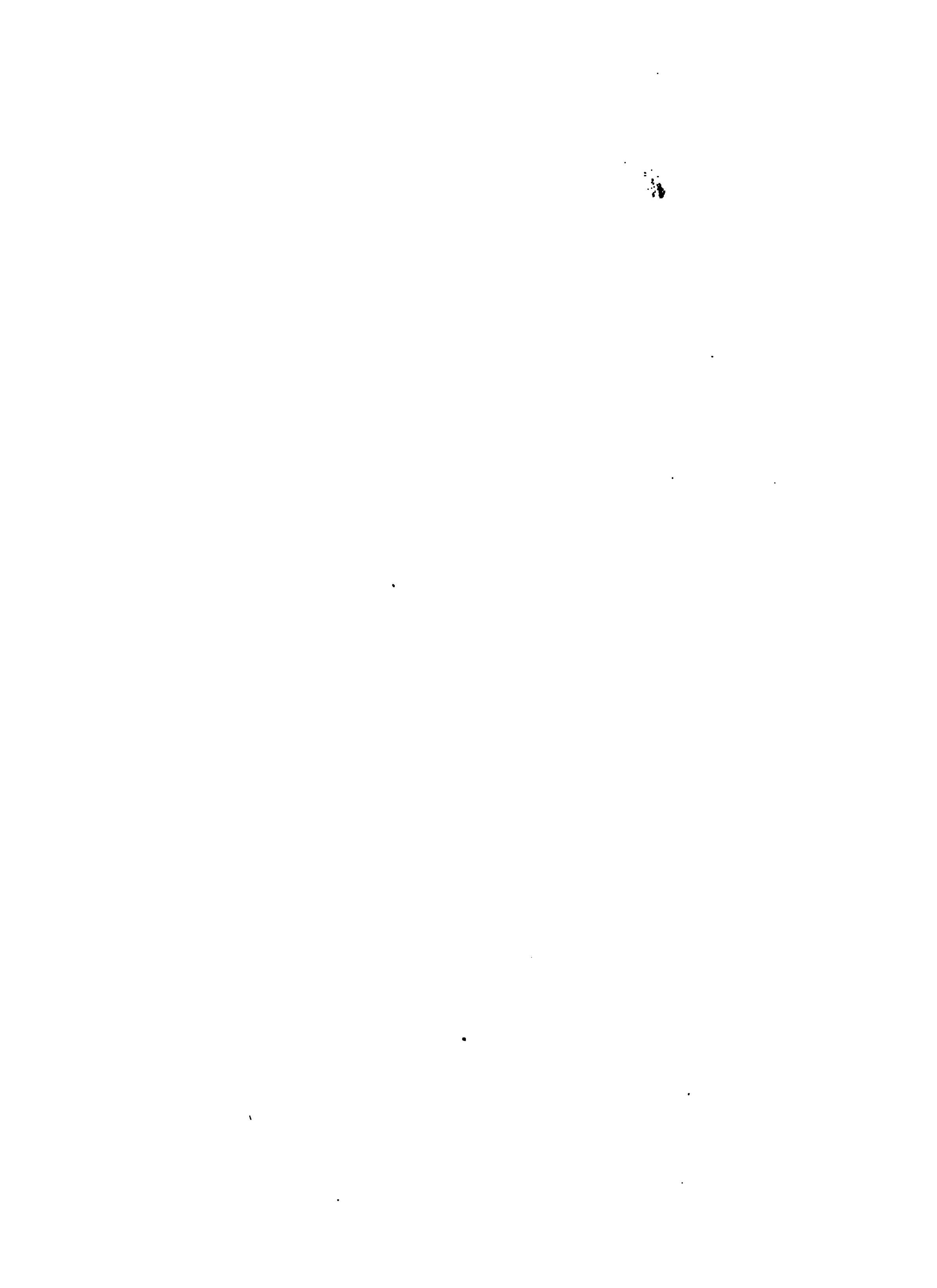
Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.


Journal





Das Chlorsilicium, welches in Dampfform und in der Rothglühhitze auf die in den Felsarten sich findenden Basen reagirt, zersetzt sich und bildet Chlorcalcium und Kieselsäure; letztere bleibt entweder frei, oder sie verbindet sich mit der überschüssigen Basis und bildet einfache oder multiple Silikate.

Diese Reaction ist in chemischer und besonders auch in geognostischer Hinsicht merkwürdig, insofern nämlich die Kieselsäure, die entsteht, und die Silikate, welche gebildet werden, eine überaus grosse Neigung zum Krystallisiren besitzen. Die Krystalle sind klein, aber im Allgemeinen sehr deutlich.

Ueberdies geht dann die Krystallisation dieser Verbindungen bei einer Temperatur vor sich, welche weit unter dem Schmelzpunkte derselben liegt. Diese Beobachtung ist von Wichtigkeit.

Mittelst Kalk, Magnesia, Thonerde, Beryllerde erhält man in gewöhnlicher Form *krystallisirten Quarz* und ein Theil der Basis wird in Silikat verwandelt.

So bildet sich das Kalksilikat, das unter dem Namen *Wollastonit* bekannt ist, sehr leicht in Form rhombischer Tafeln mit zwei breiten Abstumpfungsflächen an der Stelle der stumpfen Winkel, welche Form auch an den natürlichen Krystallen gewöhnlich beobachtet wird. Oft sind diese Tafeln nach Art der Staurolithkrystalle kreuzförmig verwachsen.

Eben so erhält man mittelst Magnesia den *Peridot* (*Chrysolith*) in rektangulären Prismen.

Thonerde giebt ein Silikat, welches in langenPrismen mit schiefer Basis krystallisirt, von Säuren nicht angegriffen wird, unschmelzbar ist und alle Eigenschaften des *Disthen's* besitzt. Es ist interessant, dass sich hier Chloraluminium auf Kosten des Siliciums bildet.

Um ein doppeltes oder multiples Silikat darzustellen, genügt es nicht, die entsprechenden Basen in dem erforderlichen Verhältniss zu mischen, sondern man muss durch Hinzufügung eines Ueberschusses von einer derselben oder von Kalk den zur Bildung der Kieselsäure nöthigen Sauerstoff zuführen.

Ein Gemisch von Kalk und Magnesia liefert Krystalle von farblosem, vollkommen durchsichtigem *Pyroxen* (*Diopsid*).

Sieben Aequivalente Kali oder Natron und ein Aequiv. Thonerde oder auch ein Aequiv. Alkali, ein Aequiv. Thonerde und sechs Aequiv. Kalk geben unter der Einwirkung von Chlorsilicium Krystalle, die hinsichtlich der Form und des Verhaltens mit denen des *Feldspath's* übereinstimmen.

Indem ich die Basen, die ich der Einwirkung des Chlorsiliciums unterwarf, und ihre Mengenverhältnisse änderte, erhielt ich auf dieselbe Weise Silikate, welche die krystallographischen und chemischen Eigenschaften von *Willemit*, *Idokras*, *Granat*, *Phenakit*, *Smaragd*, *Euklas* und *Zirkon* besassen.

Bereitet man ein Gemisch, welches der von Rammelsberg neuerdings angegebenen Zusammensetzung der Magnesia-Turmaline und Eisen-Magnesia-Turmaline entspricht, und fügt zu derselben einen Ueberschuss von Magnesia oder Kalk, um dem Silicium die erforderliche Menge Sauerstoff zuzuführen, so erhält man neben Quarzkrystallen sehr deutliche hexagonale Prismen, die alle äusseren und chemischen Eigenschaften des *Turmalins* besitzen.

Das Chloraluminium kann eben so wie das Chlorsilicium angewendet werden. Wird es über rothglühenden Kalk geleitet, so bilden sich Chlorcalcium und Krystalle von Thonerde, welche letztere den beiden Formen des *Korund's* entsprechen, das Prisma, an welchem die die Basis begrenzenden Kanten abgestumpft sind und die sehr spitze Doppelpyramide. Beide haben, abgesehen von den Dimensionen, grosse Aehnlichkeit mit dem *Sapphir* (*télésie*).

Bei Anwendung von Magnesia findet dieselbe Reaction statt, doch kann sich hier ein Theil der reagirenden Thonerde mit der überschüssigen Magnesia verbinden und *Spinelle* bilden, die in ihrer Krystallform (regelmässige Oktaëder mit abgestumpften Kanten) leicht erkannt werden. Um Spinelle zu erhalten, ist es vorzuziehen, ein Gemisch von Chloraluminium und Chlormagnesium mit rothglühendem Kalk in Berührung zu bringen. Chlorzink und Chloraluminium geben zinkhaltige Spinelle oder *Gahnit*.

Bringt man Titanchlorür zu Kalk, so bildet sich neben andern noch zu untersuchenden Krystallen Titanoxyd in Form des *Brookit*.

Das auf analoge Weise erhaltene Zinnoxyd besitzt dieselbe Krystallform, als dasjenige, welches ich früher mittelst Wasserdampf dargestellt habe.

Das rektanguläre Prisma bleibt also die Form des Titanoxyds und Zinnoxyds, wenn man dieselben durch Zersetzung der entsprechenden Chlorüre wenigstens bei einer Temperatur zwischen **300** und **900°** erhält.

Durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Kalk erhielt ich *Eisenoxyd* (*fer oligiste*), bald in den deutlichsten Krystallen des Eisenglanzes, wie sie sich am St. Gotthardt finden, bald in durchscheinenden, hexagonalen Tafeln, die im durchfallenden Licht rubinroth erscheinen. Wird Eisenchlorid mit Chlorzink gemischt, so bildet sich unter gleichen Umständen eine dem *Franklinit* ähnliche, krystallinische Verbindung.

Krystallisirte Magnesia endlich oder *Periklas*, ähnlich dem von Monte Somma, kann leicht durch Einwirkung von Kalk auf Chlormagnesium erhalten werden, welches man unter den reichlichen chlorhaltigen Dämpfen der Fumarolen vom Vesuv findet. Dasselbe Chlorür giebt bei der Zersetzung mittelst Wasserdampf ebenfalls Periklas und Chlorzink liefert krystallisirtes Zinkoxyd.

Die angegebenen Resultate führen zu geologischen Schlüssen, die ich hier kaum sehr kurz aussprechen könnte.

Ich wage nicht zu behaupten, dass alle Silikate, welche die Masse der krystallinischen Felsarten bilden, durch Dämpfe gebildet worden seien. Allein selbst mitten in den geschmolzenen Gesteinen des Vesuvs findet man eine Anzahl von Mineralien, auf welche Scacchi vor Kurzem aufmerksam gemacht hat, und welche ein Sublimationsprodukt zu sein scheinen.

Unter den Mineralien der ältesten Formation giebt es ebenfalls viele, welche nicht durch Schmelzen gebildet sein können; hierher gehören der Pyroxen (Diopsid) mit Granat von Piemont und vom Ural, der Feldspath (Adular und

Periklin) der Alpen, die Epidote und Axinite von Oisans und viele andere.

Der Reichthum der krystallinischen Kalke an Mineralien, die den benachbachbarten Felsarten oft fremd sind, kann nicht allein daher rühren, dass der Kalk, indem er auf die Kieselerde reagirte, die Bildung besonderer Silikate veranlasste. Welches auch die ursprünglichen Verunreinigungen des Kalkes gewesen sein mögen, der Korund, die Spinelle, der Periklas, der Chondrodit, konnten sich ohne spätern Einfluss chemischer Agentien, die ihnen fremd waren, nicht entwickeln.

Alle diese verschiedenen Produkte, Silikate, Aluminate, Oxyde und andere Verbindungen, sie mögen sich in Spalten oder im Innern von gegenwärtig sehr dicht gewordenen Gesteinen gebildet haben, erklären sich meiner Ansicht nach in völlig genügender Weise durch die Einwirkung chlorhaltiger und fluorhaltiger Emanationen. Handelt es sich übrigens um flüchtige und durchdringende Verbindungen, so ist leicht einzusehen, dass sich ihre Wirkung von einem Mittelpunkte der Entwicklung aus durch eine beträchtliche Dicke erstreckt, wie in den krystallinischen, schiefrigen Felsarten der Alpen und Brasiliens. Bald ist die Substitution der so gebildeten Silikate nur partiell, wie in vielen krystallinischen Kalksteinlagern, welche jederzeit den Nachweis ehemaliger Exhalationen aus benachbarten, vulkanischen Bergen liefern werden; bald ist die Einwirkung vollständig gewesen, und die ursprüngliche Masse konnte als ein lösliches Chlorür, eben so wie das Wasser, welches das rhomboëdrische Eisenoxyd der Vulkane gebildet hat, verschwinden.

Bei dem auf dem Gotthardt, in Schweden, Finnland, in den vereinigten Staaten sich findenden krystallinischen Kalksteinen und Dolomiten, welche an Mineralien vorzüglich reich sind, erklärt das Eindringen von mit Fluorüren und bisweilen auch mit Schwefelverbindungen vermischten Chlorüren die Bildung der charakteristischen Mineralien sehr gut. Durch diese Annahme werden die reichen Ablagerungen von rothem Zinkoxyd mit Franklinit in New-Jersey erklärlich, eben so wie die verschiedenen An-

häufungen von Eisenglanz und Magneteisenstein, welche ebenfalls in den Kalksteinlagern entstanden sind.

Man findet Magneteisenverbindungen wie Spinelle, Chondrodit, Glimmer, Pyroxen, Amphibol, Warwickit, Serpentin bisweilen in grosser Menge in Kalksteinen, die keine Magnesia enthalten, angehäuft. Diese noch unerklärte Thatsache würde nur eine Folge der verschiedenen chemischen Verwandtschaften des Kalks und der Magnesia sein, denn wir sehen durchgängig bei unseren Versuchen, dass Chlormagnesium durch Kalk gefällt wird; und wenn diese beiden Basen gleichzeitig mit Chlorsilicium oder Chloraluminium in Berührung kommen, so giebt der Kalk seinen Sauerstoff ab und die Magnesia, welche ihren Sauerstoff behält, tritt in Verbindung mit der gebildeten Kieselsäure oder Thonerde. Eben so erklärt sich die Gegenwart der Magnesia bei Abwesenheit des Kalkes in dem Magneteisenstein; und es fragt sich, ob das Vorherrschen der Magnesia vor dem Kalk in den Elementen des Granits und in dem Serpentin nicht auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist. Die Art der Vertheilung des Quarzes und der Silikate besonders in den Granitfelsen bot lange Zeit allen Hypothesen über die Bildung der Urgebirge eine Schwierigkeit. Nun sehen wir bei unseren Versuchen, dass der Quarz zu gleicher Zeit und selbst später als die Silikate bei einer Temperatur, die kaum die Dunkel-Rothglühhitze übersteigt, krystallisirt, also bei einer Temperatur, die tief unter ihrem Schmelzpunkt liegt.

Dieselbe Ursache scheint auch bisweilen den Quarz dem Einflusse der Aluminate oder der basischen Silikate zu entziehen, z. B. im Granit, in welchem er Krystalle von Cymophan einschliesst, anstatt ein Doppelsilikat wie Smaragd oder Euklas gebildet zu haben.

Darf man wohl, wenn Glimmer noch jetzt beim Erhitzen Fluorverbindungen von Silicium, Bor oder Lithium abgiebt, behaupten, dass der Granitteig ursprünglich nicht auch Chlorüre des Siliciums, Bors und Lithiums enthielt? Diese werden allerdings in den Dämpfen, die man gegenwärtig in der Nähe vulkanischer Schlünde auffängt, nicht angetroffen; sie sind in denselben durch den Wasserdampf

in Berührung der Luft zersetzt und niedergeschlagen worden; nichtsdestoweniger scheinen sie zur Bildung von Silikaten beigetragen zu haben, welche von den berühmtesten Beobachtern für Sublimationsprodukte gehalten worden sind. Uebrigens findet man das Chlor noch in beträchtlichen Mengen in gewissen Massen, wie in dem Zirkon-Syenit von Norwegen und der Felsart von Ilmen (Miascit), wo dasselbe vorzüglich im Eläolith gebunden ist, und das Zirkonium und Tantalum mit den sämmtlichen seltenen Elementen, die sich daselbst finden, herzugeführt zu haben scheint.

Es ist keineswegs bewiesen, dass die Gegenwart einer gewissen Menge Wasser bei hohen Temperaturen ein Hinderniss für ähnliche Reactionen sei, da Kieselerde und Thonerde durch eine Temperatur von 30 bis 40° aus einer wässrigen Lösung wasserfrei abgeschieden werden. Und wenn wir bis jetzt unsere Versuche hauptsächlich auf die beiden entgegengesetzten Bedingungen verschiedener Bildungsweisen auf trocknem und nassem Wege richteten, so wird uns vielleicht eine in diesen entgegengesetzten Weisen hervorgebrachte Wirkung, wie die Bildung des Quarz und des Diamantspaths, zu dem Schlusse berechtigen, dass sie unter den intermediären Bedingungen gleichfalls stattgefunden haben würde.

II.

Ueber einige wenig bekannte Reactionen der Borsäure.

Von

Charles Tissier.

(Compt. rend. XXXIX, p. 192.)

Der vorliegende Bericht enthält das Resultat einiger Beobachtungen, welche ich hinsichtlich der im Allgemeinen

wenig bekannten Wirkung der Borsäure, als Lösungsmittel auf nassem Wege, angestellt habe. Ich hoffe durch dieselben die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Säure zu lenken, da ihre speciellen Eigenschaften eine vortheilhafte Anwendung derselben bei der Analyse gestatten. Ich behalte mir vor, wenn es meine Zeit erlaubt, eine vollständige Untersuchung über die verschiedenen Reactionen der in Lösung angewendeten Borsäure auszuführen, d. h. das Verhalten derselben gegen die gewöhnlichsten binären und ternären Verbindungen zu prüfen. Einstweilen sollen folgende Angaben eine Idee über die Art der Wirkung dieser Säure auf mehrere in Wasser schwer lösliche oder unlösliche Körper geben. Solche Körper sind Kalk, Magnesia, Thonerde, Manganoxydul, Eisenoxydul und -Oxyd, Zinkoxyd, die kohlensauren Salze des Kalks und der Magnesia und endlich der phosphorsaure Kalk.

I. Borsäure und Protoxyde.

Borsäure und Kalk. Kalkhydrat löst sich sehr leicht in einer kochenden Borsäurelösung. Die Menge der krystallisirten Borsäure, welche erforderlich ist, um eine vollständige Lösung zu bewirken, muss ungefähr das 25- bis 30-fache des angewendeten Kalks betragen.

Borsäure und Magnesia. Das Hydrocarbonat der Magnesia ist derjenige Körper, welchen die Borsäure mit der grössten Leichtigkeit auflöst; dagegen widersteht die gebrannte Magnesia der Einwirkung derselben sehr lange.

Eisenoxydul und Manganoxydul. Die Hydrate dieser beiden Basen werden von einer kochenden Borsäurelösung sehr leicht aufgenommen; doch ist eine verhältnissmässig beträchtliche Menge Borsäure anzuwenden (25 bis 30 Th. auf 1 Th. Manganoxydul und 50 bis 60 auf 1 Th. Eisenoxydul). Die Lösung des sauren borsauren Manganoxyduls scheint an der Luft nicht verändert zu werden, das entsprechende Eisensalz trübt sich jedoch sehr schnell und setzt Sesquioxyd ab.

Zinkoxyd löst sich, selbst wenn es der Rothglühhitze ausgesetzt war, in kochender Borsäurelösung, doch sind auf 1 Theil Oxyd 50 bis 60 Theile Säure anzuwenden.

II. Borsäure und Sesquioxyde.

Thonerde und Eisenoxyd. Von diesen nimmt Borsäurelösung nicht die geringste Spur auf, man mag direct die Oxyde behandeln, oder ein Salz derselben durch borsaures Natron in Gegenwart überschüssiger Borsäure fällen.

III. Borsäure und wasserfreie Carbonate.

Kohlensaurer Baryt und kohlensaurer Kalk. Auf diese beiden Verbindungen hat die Borsäure fast gar keine Wirkung.

Kohlensaure Magnesia. Auf diese scheint die Säure ebenfalls nicht einzuwirken, denn der Dolomit wird von ihr nicht angegriffen.

IV. Borsäure und unlösliche phosphorsaure Salze.

Phosphorsaurer Kalk. Die Einwirkung der Säure auf dieses Salz ist höchst interessant, denn sie gestattet die Phosphorsäure in eine Verbindung von constanter Zusammensetzung überzuführen.

Hat man eine saure (salzsaure oder salpetersaure) Lösung, welche phosphorsauren Kalk (oder ein lösliches Phosphat und Chlorcalcium) und überschüssige Borsäure enthält, und fügt zu derselben eine zur Sättigung der Säure, welche das Phosphat gelöst enthält, hinreichende Menge borsaures Natron, so fällt nicht borsaurer Kalk, sondern alle Phosphorsäure wird als phosphorsaurer Kalk niedergeschlagen. Der so gefällte phosphorsaure Kalk besitzt nicht wie der durch Ammoniak niedergeschlagene, eine schwankende Zusammensetzung, sondern er entspricht constant der von Berzelius angegebenen Formel:

$$8CaO, 3PO_5$$

und enthält:

Phosphorsäure	49,09	p. C.
Kalk	50,91	„
	100,00	p. C.

Durch diese Fällungsweise der Phosphorsäure aus ihren Lösungen, verbunden mit der Methode, welche ich

im vorigen Jahre*) zur Trennung dieser Säure von Thonerde und Eisenoxyd vorgeschlagen habe, wird die Bestimmung der Phosphate in den Bodenarten, Düngern etc. wesentlich erleichtert.

III.

Ueber den Polyhalit.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Im Jahre 1820 untersuchte Stromeyer ein fasriges Salz aus dem Steinsalze von Ischl von einer ganz ungewöhnlichen Zusammensetzung. Er nannte es Polyhalit und fand es nach der Formel $\dot{K}\dddot{S} + \dot{M}g\dddot{S} + 2\dot{C}a\dddot{S}2\dot{H}$ zusammenmengesetzt. Man hätte vermuthen sollen, dass ein so sonderbar vielfach zusammengesetztes Salz sich nur unter besonderen, nicht häufig wiederkehrenden Umständen gebildet haben konnte. Es ist indessen merkwürdiger Weise der Polyhalit an vielen andern Fundorten von derselben Zusammensetzung vorgekommen.

Rammelsberg untersuchte einen blättrigen Polyhalit von Aussee in Steiermark und fand ihn von einer gleichen Zusammensetzung. In neuerer Zeit sind ein dichter Polyhalit von unebenem, feinsplittrigem Bruche von Gmünd von Herrn Joy, ein blättriger, breitstänglicher Polyhalit, angeblich aus Hallein, von Herrn Behnke, und ein aus dünn- und gradschaligen Zusammensetzungsstücken bestehender Polyhalit von Aussee von Herrn Dexter in meinem Laboratorium untersucht und alle von derselben Zusammensetzung befunden worden. Alle diese Analysen zeigen, dass das merkwürdige Salz immer von derselben

---

*) *Compt. rend. No. 6, du 2e semestre 1853.*

atomistischen Zusammensetzung ist. Nur zwei von Herrn v. Hauer in Wien angestellte Analysen von Polyhaliten von Hallstadt und von Ebensee geben eine andere Zusammensetzung, indem in diesen mehr schwefelsaure Kalkerde und weniger schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Kali gefunden wurde; es ist aber sehr wahrscheinlich, dass diese Polyhalite nicht rein, sondern mit Gyps gemengt zur Untersuchung angewandt wurden.

Alle diese analysirten Arten des Polyhalits finden sich in den Steinsalzablagerungen der österreichischen Alpen; mit Sicherheit war bis jetzt dieses merkwürdige Salz noch nicht in einer anderen Salzformation aufgefunden worden.

Im Jahre 1825 untersuchte Berthier vier Arten von schwefelsauren Salzen, die in dem Steinsalz von Vic (in dem Dep. der Meurthe) vorkommen, und denen man den Namen Polyhalit wohl nur deshalb gegeben hatte, weil sie aus mehreren einfachen Salzen zusammengesetzt waren. Sie waren theils wie die Polyhalite aus den österreichischen Alpen durch Eisenoxyd roth gefärbt, theils aber von grauer Farbe. Die rothen Abänderungen bestanden nach Berthier's Analysen wesentlich aus schwefelsaurer Kalkerde und schwefelsaurem Natron, gemengt mit zum Theil bedeutenden Mengen von Kochsalz. Sie enthielten theils gar kein Wasser und keine schwefelsaure Magnesia, theils nur sehr geringe Mengen davon; ausserdem aber Thon und Eisenoxyd. Der von Berthier untersuchte sogenannte graue Polyhalit hingegen war dicht, schwärzlich-grau, undurchsichtig und minder schmelzbar als die rothen Abänderungen; er bestand aus schwefelsaurer Kalkerde, schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Natron. Berthier hält es für möglich, dass dieses Salz eine Verbindung von drei schwefelsauren Salzen und dem Glauberit ähnlich sei, in welchem aber eine gewisse Menge von schwefelsaurer Magnesia äquivalente Mengen von schwefelsaurer Kalkerde und von schwefelsaurem Natron ersetzt.

Jedenfalls würde dieses Salz nicht den Namen des Polyhalits verdienen, der jetzt nur jener Verbindung von einer ganz bestimmten atomistischen Zusammensetzung

von schwefelsaurer Kalkerde, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Kali und Wasser zukommt.

In der Mineraliensammlung der hiesigen Universität befinden sich mehrere Stücke dieser Mineralien von Vic, welche dieselben der Güte des Herrn Berthier selbst verdankt. Sie sind vollkommen dicht, einige sind von ziegelrother, andere von grauer Farbe. Sie sind mit durchsichtigen Krystallen von Chlornatrium untermengt, von welchen man sie indessen so gut mechanisch trennen kann, dass die dichten Massen nichts oder nur sehr geringe Spuren von Chlornatrium enthalten.

Herr Dexter hat das graue Mineral einer Untersuchung unterworfen, und gefunden, dass es aus Polyhalit bestehe, gemengt mit einem Magnesia- und Thonerde-Silikat, welches bei der Behandlung mit vielem Wasser ungelöst zurückbleibt. Auch das rothe Mineral ist Polyhalit, und zwar weniger mit fremden Silikaten gemengt, als die graue Abänderung. Das Vorkommen des Polyhalits ist daher kein auf gewisse Steinsalzformationen beschränktes.

Wenn man möglichst reinen Polyhalit im gepulverten Zustande mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich durch dasselbe vorzugsweise die schwefelsaure Magnesia und das schwefelsaure Kali auf, während die schwer lösliche schwefelsaure Kalkerde mehr ungelöst bleibt. Wendet man indessen nicht zu viel Wasser an, so ist die Menge des zersetzten Polyhalits nur gering. Ist hingegen das Pulver des Polyhalits durch geringes Erhitzen von seinem Wassergehalte befreit worden, und wird dieses dann mit derselben Menge von kaltem Wasser behandelt, wie das nicht erhitzte Salz, so erhärtet es zuerst zu einem Klumpen, indem die wasserfrei gewordene schwefelsaure Kalkerde Wasser anzieht. Zertheilt man denselben, so schwillt er zu einer sehr voluminösen Masse an. Es hat sich aber durch das Wasser aus dem wasserfreien Polyhalit eine weit grössere Menge aufgelöst, als aus dem nicht erhitzten, so dass also das Krystallwasser des Minerals gleichsam das Band ist, durch welches die Bestandtheile desselben inniger mit einander verbunden sind, als nach dem Verjagen desselben. Der Vf. hat ein ähnliches Verhalten bei mehreren

Doppelsalzen gefunden, die aus einem schwer oder unlöslichen Salze und einem leichter löslichen bestehen, worüber er in einer späteren Abhandlung Näheres berichten wird.

IV.

Ueber die Zusammensetzung einiger Mineralien mit besonderer Rücksicht auf ihren Wassergehalt.

Von

Carl Ritter v. Hauer.

(Aus dem Jahrbuche der k. k. geologischen Reichsanstalt. 5. Jahrg. 1854. I. Vierteljahr. Seite 67.)

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Zu den Mineralien, deren chemische Constitution minder genau festgestellt ist, gehören insbesondere einige, welche einen bedeutenden Wassergehalt haben. Wenn man die Analysen besonders jener, welche zu den Geschlechtern der Steatite und Haloide gehören, vergleicht, und die grossen Differenzen sieht, welche dieselben häufig erweisen, selbst wenn die untersuchten Stücke von demselben Fundorte herrührten, so muss sich unmittelbar die Idee aufdrängen, dass die Verschiedenheit der analytischen Resultate häufig wohl nur in der ungleichen Bestimmungsmethode des Wassers und in dem verschiedenen Zustande der Trockenheit, in welchem sich das der Untersuchung unterworfene Mineral befand, ihren eigentlichen Grund haben kann. Denn betrachtet man die Bestandtheile, und zwar amorpher Mineralien dieser Gattungen, so kann nur das Wasser in grösseren Mengen zugegen oder entwichen sein, ohne nicht schon im äusseren Habitus eine wesentliche Veränderung zu bedingen. Jede vorhandene Menge des Wassers knüpft sich aber in einer Verbindung an einen bestimmten

Temperaturgrad. Bei einer Temperatur, die eine gewisse Höhe erreicht hat, kann kein Wasser mehr bestehen ohne dampfförmig zu entweichen, sei dieses nun hygroskopisches, wo es bereits bei Temperaturen bis zu 100° C. sich verflüchtigt, oder sei es chemisch gebundenes, in welchem Falle die Austreibung bei höheren Hitzegraden, zuweilen selbst erst bei heftigem Glühen stattfindet. Ferner kann ein Mineral, einer mit Wasserdämpfen gesättigten Atmosphäre ausgesetzt, manchmal das zu seiner chemischen Constitution erforderliche, insbesondere aber auch häufig eine beträchtliche Menge von hygroskopischem Wasser aufnehmen. Da es nun unbedingt nothwendig ist, innerhalb dieser Gränzen einen bestimmten Ausgangspunkt für die Untersuchung zu wählen, so unterliegt es keinem Zweifel, dass derjenige Zustand, als Basis derselben, der richtigste sei, in welchem das Mineral eben nur seine ganze Menge an chemisch gebundenem, und keine Spur von hygroskopischem Wasser enthält. Allein dieser Punkt ist oft ausserordentlich schwierig zu erreichen. Es hat Scheerer*) in einer Arbeit über Magnesiahydrosilikate und diesen verwandte Mineralien gezeigt, wie unsicher es ist zu bestimmen, welche Menge des Wassers in derartigen Verbindungen zur eigentlichen Constitution gehört, wenn sie durch das Trocknen bei 100° C. schon chemisch gebundenes Wasser verlieren. In manchen Fällen muss man um einen Schritt weiter gehen, und muss zugestehen, dass es unbedingt unmöglich ist, diese Gränze mit Genauigkeit zu bestimmen. Für solche Fälle erscheint es jedenfalls erspriesslicher, irgend einen Zustand der Trockenheit als Ausgangspunkt der Untersuchung zu wählen, der dieser Gränze möglichst nahe liegt und mit Genauigkeit für zu vergleichende Fälle stets zu erreichen ist; ähnlich wie bei künstlich dargestellten Verbindungen, deren Zusammensetzung für das bei 100°, oder über Schwefelsäure u. s. w. getrocknete Salz berechnet wird, während man dies bei Mineralanalysen häufig vernachlässigt findet. Ein solcher Zustand, der gewissermassen als der theoretisch richtige

---

*) Poggend. Ann. LXXXIV. Bd. S. 324.

betrachtet werden muss, als Basis für die Berechnung der analytischen Resultate gewählt, kann in den gedachten Fällen allein nur die Möglichkeit bieten, ein Gesetz für die Zusammensetzung aufzustellen, das ist eine constante Formel zu berechnen. Jedenfalls müssen dann mehrere Analysen desselben Minerals einen Vergleich gestatten, was unmöglich ist, wenn nicht angegeben wurde, ob und auf welche Art eine Trocknung stattfand.

Ich war bei den folgenden Analysen bemüht, die Menge des Wassers möglichst genau zu eruiren, oder der Bestimmung desselben wenigstens eine gleiche Sorgfalt zu widmen, wie dies im Allgemeinen für die übrigen Bestandtheile geschieht, und habe namentlich zu vermeiden gesucht, die Menge des Wassers blos durch den Glühverlust nachzuweisen. Da aber auch überhaupt schon die verschiedenen Methoden der Wasserbestimmung ein geändertes Resultat bedingen, so erschien es nothwendig, nebst der genauen Angabe, auf welche Art die untersuchte Probe war getrocknet worden, auch das angewandte Verfahren für die erstere anzuführen.

I. *Delvauxit.*

Ein Mineral, dessen variabler Wassergehalt zu verschiedenen Deutungen Veranlassung gab, ist der von Dumont*) aufgestellte Delvauxéne, von Haidinger**) Delvauxit genannt, der zu Berneau bei Visé in Belgien auf den Halden eines aufgelassenen Bleibergwerkes vorkommt. Drei Analysen dieses Minerals, welche von Delvaux***) ausgeführt wurden, hatten folgende bezüglich der Wassermengen sehr differirende Resultate ergeben:

	a.	b.	c.
Kieselerde	0,50	3,60	4,40
Eisenoxyd	35,79	29.00	31,60
Kohlens. Kalkerde	10,00	11,00	9,20
Phosphorsäure	16,29	13,60	14,30
Wasser	36,40	42,20	40,40
	98,98	99,40	99,90

*) *Bulletin de l'Academie royale des sciences de Bruxelles 1838, tom. V, p. 296.*

**) Haidinger's Handb. d. bestimmenden Mineralogie. Wien 1845. Seite 512.

***) *Bulletin de l'Academie de Bruxelles 1838, tom. V, p. 147 et 296*

Da Delvaux Kieselerde und Kalkerde als unwesentlich in Abzug bringt, so ergeben sich für a) **41,13**, für b) **49,76** und für c) **46,81** p. C. Wasser. Ich habe dieses Mineral nun neuerlich untersucht und die Menge des Wassers noch viel geringer als in a) gefunden, allein ein directer Vergleich mit den angeführten Analysen ist nicht zulässig, da von Delvaux nicht angegeben wurde, ob und auf welche Art eine Trocknung geschah.

Die Stücke, welche mir zu Gebote standen, rührten von zwei Fundorten her, nämlich von demselben wie oben in Belgien und von Leoben in Steiermark. Die äusserlichen Eigenschaften stimmten mit den von Dumont angegebenen überein. Auch die Bestandtheile ergaben sich als dieselben. Schwefelsäure ist keine enthalten, daher auch die von Breithaupt vermuthete Identität mit Diadochit*) nicht besteht. Im Glaskolben erhitzt, giebt das Mineral viel Wasser, beim Lösen in Säuren scheidet sich etwas gallertartige Kieselerde aus, auch findet ein leichtes Aufbrausen von entweichender Kohlensäure statt, doch ist die Menge derselben auffällig gering und entspricht durchaus nicht der Menge der vorhandenen Kalkerde. Im Wasser zerfällt das Mineral mit einem gewissen Geräusch, wie schon Dumont angab, worauf die Täuschung beruhen mag, die Menge der Kohlensäure für grösser zu halten, als es der Fall ist. Die Analyse geschah nach folgender Methode:

Das Mineral wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und vom unlöslichen Rückstande abfiltrirt. Aus der mit Schwefelsäure und Alkohol versetzten Lösung wurde die Kalkerde als schwefelsaure abgeschieden, hierauf nach Verdampfen des Alkohols das Eisen mittelst Hydrothionammoniak gefällt, in Salpetersäure gelöst, und neuerdings mit Ammoniak niedergeschlagen; die Phosphorsäure aber mittelst einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt. Directe Bestimmungen der Kohlensäure mit dem von M. Schaffner

*) Handwörterbuch des chemischen Theiles der Mineralogie von C. F. Rammelsberg. IV. Suppl., Seite 43.

angegebenen Apparate *) ergaben sowohl in dem Delvauxit von Berneau als in jenem von Leoben weniger als ein Procent. Da aber die Bestimmung von geringen Mengen Kohlensäure eine nur wenig verlässliche ist, so machte ich noch einen zweiten Versuch, um zu eruiren, ob ihre Menge eine wirklich so geringe sei. Es wurde der Gewichtsverlust bestimmt, welchen das Mineral erleidet durch Erhitzen bei einer Temperatur unter derjenigen, bei welcher der kohlens. Kalk seine Kohlensäure verliert. Wurde das Mineral hierauf unter dem Gebläse heftig geglüht, eine Temperatur, bei welcher die Kohlensäure jedenfalls ausgetrieben werden musste, und neuerdings gewogen, so betrug die weitere Gewichtsabnahme nur einige Zehntel Procent mehr gegen die erste Wägung. Hierin lag der sicherste Beweis, dass die Menge der Kohlensäure in der That nur eine sehr geringe sein konnte. Die Menge des Wassers wurde durch Glühen des Minerals, wie auch direct durch Auffangen in einer Chlorcalcium-Röhre bestimmt, und es gaben die Resultate eine gute Uebereinstimmung. Die im Folgenden angegebene Zusammensetzung für 100 Theile bezieht sich auf den lufttrocknen Zustand des Minerals. Unter 2. sind die durch directe Bestimmung gefundenen Mengen des Wassers.

I. Delvauxit von Berneau, II. von Leoben.

	I.		II.	
	1.	2.	1.	2.
Kieselerde	2,08	7,83	1,24	7,89
Kalkerde	7,07		7,39	
Eisenoxyd	46,40	46,25	46,34	46,46
Kohlensäure	Spur	„	Spur	„
Phosphorsäure	18,67	18,43	17,68	17,64
Wasser als Glühverlust bei 100° C.	12,20	25,20	12,80	26,76
„ „ „ beim Glühen	13,84		13,91	
	100,27		99,36	

Wenn man Kieselerde und Kalkerde in Abzug bringt, und die übrigen Bestandtheile auf 100 Theile berechnet, so beträgt die Menge des Wassers in I. 28,5, in II. 29,4 p. C., also um circa 20 p. C. weniger, als Delvaux in der

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII. Bd., S. 335.

Analyse a) fand, und um nahe 12 p. C. weniger, als er in b) und c) angab.

Da die von mir untersuchten Stücke seit Jahren in den trocknen und warmen Räumen des kaiserlichen Hof-Mineralien-Cabinets aufbewahrt worden waren, so ist das Mineral im Laufe der Zeit so weit ausgetrocknet, dass es einen grossen Theil seines Wassers verloren hat. Es dürfte in diesem Falle die Menge des Wassers, welche verloren ging, wohl als hygroskopisches zu betrachten sein, weil ein so beträchtlicher Abgang von zu seiner chemischen Constitution gehörigem Wasser demselben wohl ein verändertes Ansehen hätte verleihen müssen, was aber nicht der Fall war. Es wurde nun wahrscheinlich von Delvaux ohne eine vorhergegangene Trocknung untersucht, in welchem Falle dieses Mineral, welches die Fähigkeit besitzt, aus feuchter Luft eine beträchtliche Menge Wasser zu absorbiren, noch einen bedeutenden Ueberschuss von hygroskopischer Feuchtigkeit anhaften hatte. Wurde nämlich eine gewogene Menge desselben einer mit Wasserdämpfen gesättigten Atmosphäre ausgesetzt, zu welchem Behufe ich dasselbe unter eine Glasglocke neben ein Gefäss mit Wasser stellte, so ergab sich eine bedeutende Gewichtszunahme binnen wenigen Tagen. Es betrug diese für

	Delvauxit v. Berneau	v. Leoben
in 3 Tagen	8,73 p. C.	10,06 p. C.
„ 4 „	0,71 „	0,36 „
„ 5 „	0,17 „	0,12 „
„ 8 „	0,35 „	0,23 „
„ 12 „	0,01 „	0,01 „
	9,97 p. C.	10,78 p. C.

Diese Zunahme hat stattgefunden, wenn das Mineral in Form kleiner Stücke war hierzu angewandt worden. In Pulverform war die Wasseraufnahme um ein Geringes höher. Wenn man die Zusammensetzung des Minerals mit Zugrundelegung dieser Wassermenge berechnet, so nähern sich die Resultate schon sehr jenen, wie sie Delvaux in der ersten Analyse fand. Allein diese ergab schon viel weniger, wie die beiden anderen; es wurde sonach versucht, ob das Mineral noch weitere Mengen aufzunehmen im Stande sei, doch auch bei einer durch noch acht Tage

fortgesetzten Behandlung nach der angedeuteten Art fand keine merkliche Gewichtszunahme mehr statt. Es musste sonach die gefundene Menge schon als das Maximum des hygroskopischen Wassers angesehen werden, welche das Mineral aus der Luft aufzunehmen vermag.

Wie aus meinen Analysen ersichtlich ist, verlor das Mineral aber auch noch in diesem bereits scheinbar trockenen Zustande bei 100° noch über 12 p. C. Wenn auch anzunehmen, dass bei dieser Temperatur ein Theil des chemisch gebundenen Wassers verloren ging, so wurden andererseits aber auch bei 50 und selbst bei 40° einige Procente Gewichtsabnahme gefunden. Unstreitig konnte durch solch eine Procedur kein sicheres Resultat erzielt werden, da auch das sogenannte ruckweise Entweichen bei gewissen Temperaturgraden nicht feststellen liess, wo die Gränze des nicht zur chemischen Constitution des Minerals gehörigen Wassers liegt. In Anbetracht der Leichtigkeit nun, mit welcher es Wasser abgiebt, war es vorzuziehen, dasselbe über Chlorcalcium unter einer Glasglocke so lange zu trocknen, bis das Gewicht constant blieb. Es geschah dies im Verlaufe einiger Tage. Das Aussehen des Minerals blieb auch nach dieser Trocknung ein unverändertes, und es durfte sonach geschlossen werden, dass demselben dadurch chemisch gebundenes Wasser nicht entzogen worden sein konnte. Der Gewichtsverlust betrug auf diese Art für den

	Delvauxit v. Berneau	v. Leoben
nach 3 Tagen	8,14 p. C.	9,24 p. C.
„ 6 „	0,88 „	0,27 „
„ 8 „	— „	0,41 „
„ 12 „	— „	— „
	9,02 p. C.	9,92 p. C.

Da auch im Verlaufe noch einiger Tage kein Gewichtsverlust mehr stattfand, so wurde das Mineral in diesem Zustande als getrocknet betrachtet, und derselbe als die Basis für die Berechnung der Bestandtheile gewählt.

Vergleicht man nun die Wassermenge, welche das bei 100° getrocknete Mineral enthält, mit jener, welche es aus feuchter Luft ohne vorhergegangene Trocknung zu absorbiren im Stande ist, so liegt zwischen diesen zwei Punkten

ein Wasserquantum von mehr als 20 p. C., und es begreift sich leicht, zu welch differirenden Resultaten die Analysen führen können.

Für das über Chlorcalcium getrocknete Mineral ergiebt sich sonach folgende Zusammensetzung in 100 Th., wenn man die geringe Menge der Kieselerde in Abzug bringt:

	I.	II.
Eisenoxyd	52,03	52,54
Kalkerde	7,94	8,37
Phosphorsäure	20,93	20,04
Wasser	19,08	19,04
	99,98	99,99

Dumont berechnete für das Mineral aus den Analysen b) und c) von Delvaux die Formel:

$$2Fe_2O_3.PO_5+24HO.$$

Delvaux hingegen aus seiner ersten Analyse (a) die Formel:

$$2Fe_2O_3.PO_5+18HO,$$

indem in beiden Fällen die Menge der Kalkerde als kohlensaure, und nicht zur Verbindung gehörig betrachtet wurde. Kenngott schreibt die Formel:

$$3HO.2Fe_2O_3+20HO.PO_5\ ^*).$$

Allein bei der grossen Uebereinstimmung von Resultaten, welche ich bei Stücken fand, die von so weit entlegenen Fundorten herstammen; da ferner mit Bestimmtheit nachgewiesen wurde, dass die Menge der Kohlensäure sehr geringe und nicht entfernt eine der Menge der Kalkerde entsprechende sei, so lässt sich diese letztere wohl nicht als ein blos zufälliger Bestandtheil betrachten. Es liegt vielmehr die Vermuthung nahe, dass die kleine Menge der vorhandenen Kohlensäure als durch den Anfang eines allmählichen Umwandlungsprocesses hinzugekommen zu betrachten sei.

Berechnet man nunmehr aus der Analyse I. die Aequivalentzahlen, so giebt dies folgendes Verhältniss:

*) Das Mohs'sche Mineralsystem von Dr. A. Kenngott. Wien 1853, Seite 16.

0,650 Atome Eisenoxyd,
0,283 „ Kalkerde,
0,290 „ Phosphorsäure,
2,120 „ Wasser

oder setzt man 0,650 $Fe_2O_3 = 5$

$$\underbrace{5\,Fe_2O_2}_{5} \; , \; \underbrace{2{,}17\,CaO}_{2} \; , \; \underbrace{2{,}23\,PO_5}_{2} \; , \; \underbrace{16{,}30\,HO}_{16}$$

$$5 : 2 : 2 : 16$$

und es führt dies zu der Formel:

$$2\,CaO.PO_5 + 5\,Fe_2O_3.PO_5 + 16\,HO.$$

Die berechneten und gefundenen Resultate ergeben sich somit folgendermassen:

				In 100 Theilen:		
				Berechn.	Gefund.	
					I.	II.
2	Atome	CaO	56	7,52	7,94	8,37
5	„	Fe_2O_3	400	53,76	52,03	52,54
2	„	PO_5	144	19,36	20,93	20,04
16	„	HO	144	19,36	19,08	19,04
			744	100,00	99,98	99,99

Diese Formel ist derjenigen ähnlich, welche für den Uranit von Autun von Berzelius vorgeschlagen wurde*):

$$2\,CaO.PO_5 + 4\,Ur_2O_3.PO_5 + 16\,HO$$

und es sind dies wohl jedenfalls Verbindungen, die unter ähnlichen Verhältnissen entstanden sind. Für den Uranit hat übrigens Werther**) später die Formel:

$$(CaO + 2\,Ur_2O_3)\,PO_5 + 8\,HO$$

geschrieben, und diese viel einfachere Formel liesse sich auch aus den obigen Analysen des Delvauxits mit einem Atom Wasser weniger berechnen, nämlich:

$$(CaO + 2\,Fe_2O_3)\,PO_5 + 7\,HO,$$

allein es fehlen hier jene besonderen Gründe, durch welche Werther sich veranlasst fand, die gedachte Formel aufzustellen.

II. Kakoxen.

Unter diesem Namen beschrieb zuerst Steinmann***)

---

*) Berzelius, Jahresbericht XXII, S. 212.

**) Dies Journ. XLIII. Bd., S. 332.

***) Abhandl. d. königl. böhmischen Gesellschaft d. Wissenschaften, 1852. Neue Folge, Vol. I.

ein auf Brauneisenstein vorkommendes Mineral von der Grube Hrbek, Schichtamt Straschitz bei St. Benigna in Böhmen. Ausserdem soll es auch in Bayern gefunden worden sein, wie auch an einigen Punkten in Nordamerika*). In chemischer Beziehung wurde es von v. Holger**), Steinmann***) und Richardson†) untersucht, deren Analysen folgende Resultate ergaben:

	v. Holger.	Steinmann.	Richardson.
Thonerde	11,29	10,01	—
Eisenoxyd	36,83	36,32	43,1
Phosphorsäure	9,20	17,86	20,5
Kieselerde	3,30	8,90	2,1
Kalkerde	—	0,15	1,1
Talkerde	7,58	—	0,9
Zinkoxyd	1,23	—	—
Schwefelsäure	11,29	—	—
Wasser und Fluor	18,98	25,95	30,2
	99,19	99,70	97,9

Mir standen einige Stücke von Brauneisenstein mit Kakoxen aus der genannten Fundgrube dieses Minerals zu Gebote, welche sich in der Sammlung der k. k. geologischen Reichsanstalt befanden. Hin und wieder waren nebst den seidenglänzenden Nadeln und kugelförmigen Gestalten des Kakoxens auch kleine nierenförmige, wawellitähnliche Massen von schmutzig grüner Farbe zu sehen, wie sie auch früher schon von Sillem††) an einigen Exemplaren in seiner Mineraliensammlung, welche derselbe ausführlich

*) Gustav Leonhard erwähnte des Vorkommens von Kakoxen als Ueberzug in den Eisensteingruben von Antwerp, Neu-York, begleitet von Eisenglanz und Quarz. Weniger ausgezeichnet mit Rotheisenstein zu Defiance-Berg bei Ticonderoga in New-York. In Eisensteinmassen Brush Creek, Coke Co. Tenessee (v. Leonhard und Bronn's Jahrbuch der Mineralogie, Geognosie und Petrefactenkunde, Jahrgang 1849, Seite 822).

**) Zeitschrift für Physik und Mathematik von A. Baumgartner und A. von Ettingshausen, VIII. Bd., S. 135.

***) v. Leonhard's Oryktognosie, 2. Aufl., S. 750.

†) Thomson, *Outlines of Mineralogy, Geology and Mineral Analysis, vol. I, pag. 476.*

††) Jahrbuch von v. Leonhard und Bronn, Jahrgang 1838, Seite 388.

beschrieben hat, beobachtet wurden. Doch war die Menge viel zu geringe, um eine Untersuchung damit vornehmen zu können.

Eine Analyse jener zarten, fasrigen, seidenglänzenden Individuen von citronengelber Farbe, welche der Kakoxen als ein sammtartiger Ueberzug in den Spalten des Brauneisensteines bildet, hatten in der Analyse für 100 Theile im lufttrocknen Zustande folgende Resultate ergeben:

In Salzsäure unlöslich	3,63
Eisenoxyd	45,05
Kalkerde	Spur
Phosphorsäure	18,56
Wasser (als Glühverlust)	30,94
	98,18

Die Analyse geschah im Wesentlichen wie beim Delvauxit. Eisen wurde durch Schwefelammonium von der Phosphorsäure getrennt, und diese durch ein Magnesiasalz und Ammoniak gefällt. Schwefelsäure enthält es nicht, eben so wenig konnte Flusssäure aufgefunden werden. Wird das Mineral im Kolben erhitzt, so entweicht viel Wasser; dieses reagirt aber nicht sauer. Eine Probe mit Bleioxyd geglüht ergab einen Gewichtsverlust von 30,8 p. C., also eine Wassermenge identisch mit der in der obigen Analyse gefundenen. Enthält mithin das Mineral Fluor, so ist die Menge desselben jedenfalls sehr gering.

Der Wassergehalt unterliegt sehr geringen Schwankungen, wie es übrigens bei einer krystallisirten Verbindung zu erwarten war. Die Menge desselben wurde erstlich sehr annähernd mit jener gleich gefunden, welche die angeführten Analysen ergaben, obwohl die von mir untersuchten Stücke seit mehreren Jahren in warmen Räumen aufbewahrt worden waren. Selbst von Holger, dessen Analyse am meisten von den übrigen differirt, giebt als Glühverlust 26—32 p. C. an, welche er jedoch neben dem Wasser als auch verflüchtigte Schwefelsäure und Phosphorsäure betrachtet. Bei 100° C. getrocknet fand ich einen Gewichtsverlust von 13,86 p. C., doch zeigte darnach das Mineral eine bedeutend veränderte Farbe und verwittertes Aussehen, es scheint demselben daher bei dieser Tempe-

ratur Wasser entzogen zu werden, welches zur chemischen Constitution desselben gehört. Die Beobachtung, dass das Mineral schon bei geringen Hitzegraden seine Farbe verändert und bräunlich wird, wurde schon von Lhotzky*) in einer oryktognostischen Beschreibung dieses Minerals mitgetheilt. Nach 12 Tagen betrug die Aufnahme von Wasser aus einer mit Wasserdämpfen gesättigten Atmosphäre bei Anwendung desselben in Pulverform nur 2,41 p. C. Alle diese Gründe waren entscheidend, den im lufttrocknen Zustande aufgefundenen Wassergehalt als den zur Constitution des Minerals gehörigen zu betrachten. Wenn man in den Analysen von Steinmann und Richardson so wie in der von mir angeführten die unwesentlichen Bestandtheile, als Kieselerde, Thonerde, Kalk- und Talkerde in Abzug bringt und den Rest auf 100 Theile berechnet, so stimmen die 3 Analysen ziemlich gut mit einander, wie folgt:

	Steinmann.	Richardson.	Hauer.
Eisenoxyd	45,32	45,94	47,64
Phosphorsäure	22,28	21,85	19,63
Wasser	32,38	32,19	32,72

und entsprechen der dafür aufgestellten Formel:

$$2Fe_2O_3 . PO_5 + 12HO,$$

welche erfordert:

				In 100 Th.:
2	Atome	Eisenoxyd	160	47,07
1	„	Phosphorsäure	72	21,17
12	„	Wasser	108	31,76
			340	100,00

Thomson**) hielt das Mineral für ein Doppelphosphat von Eisenoxyd mit 6 Atomen Wasser. Kobell***) stellte dasselbe unter die Eisensalze und schrieb fraglich dafür die Formel:

$$5\left\{\begin{matrix}Fe_2O_3\\Al_2O_3\end{matrix}\right\}2PO_5 + 20HO.$$

*) Zeitschrift für Physik und Mathematik von A. Baumgartner und A. v. Ettingshausen, VIII. Band, S. 129.

**) Thomson, *Outlines of Mineralogy, Geology and Mineral Analysis, vol. I, pag. 476.*

***) v. Kobell's Grundzüge d. Mineralogie, Nürnberg 1838, S. 308.

Sillem*) glaubt, der Kakoxen möchte ein durch Zutritt von Eisenoxyd veränderter Wawellit sein. Kenngott**) schreibt dafür fraglich die Formel:

$$2(3HO.Fe_2, Al_2O_3) + 5HO.PO_5$$

und überhaupt wird der Kakoxen häufig zum Wawellit gerechnet; allein es ist nicht wahrscheinlich, dass in demselben Eisenoxyd wirklich durch Thonerde vertreten werde, denn erstlich fand Richardson so wie ich selbst keine Spur davon, und dann führt Steinmann, der Thonerde gefunden hat, selbst an, dass das zur Analyse verwendete Mineral sehr unrein gewesen sei. Von der Analyse Holger's kann endlich abstrahirt werden, da sie in keinen Einklang mit allen späteren Untersuchungen zu bringen ist. Jedenfalls dürfte er am nächsten dem *Beraunit* stehen, welcher gleichzeitig damit vorkommt und nach Plattner***) wasserhaltiges, phosphorsaures Eisenoxyd ist, in übrigens noch unbekannten quantitativen Verhältnissen, wie dies auch in dem mineralogischen Handbuche von Hausmann angeführt wird.

Eine weitere Analyse, wozu ich vorzüglich jene kugel- und nierenförmigen Gestalten verwendete, welche neben den reinen Krystallen vorkommen, lieferte ein von den obigen ziemlich differirendes Resultat. Zwei Proben ergaben nämlich in 100 Theilen:

	1.		2.
Unlösliches	2,47		5,85
Eisenoxyd	40,77		37,60
Phosphorsäure	25,49		23,12
Wasser	31,27	(Verlust)	30,69
	100,00		97,26

Dies giebt nach Abzug des unlöslichen Bestandtheiles in 100 Theilen:

	1.	2.
Eisenoxyd	41,80	41,13
Phosphorsäure	26,13	25,29
Wasser	32,06	33,57

*) In der oben angeführten Abhandlung.

**) Das Mohs'sche Mineralsystem, bearbeitet von Dr. A. Kenngott, Wien 1853, S. 16.

***) Dies. Journ. XX. Bd., S. 66.

Diese Zusammensetzung würde zu der Formel

$$3Fe_2O_3.2PO_5+20HO$$

führen, welche erfordert:

			In 100 Th.:
3 Atome	Eisenoxyd	240	42,55
2 „	Phosphorsäure	144	25,53
20 „	Wasser	180	31,91
		564	99,99

Doch wage ich kaum, diese Formen des Minerals als eine besondere Varietät zu betrachten, da, wie schon Lhotsky in seiner Abhandlung erwähnt hat, sich in Mitte jener kugligen Gestalten stets ein kleines, hirsegrosses Körnchen von Brauneisenstein befindet, welches auf mechanischem Wege nicht zu trennen ist. Obwohl nun die Gegenwart dieser Verunreinigung den Eisengehalt eher grösser hätte müssen erscheinen lassen als geringer, wie es der Fall ist, so erscheint es doch ungewiss, vorausgesetzt diese Körnchen seien auch nicht Brauneisen, sondern eine andere Substanz, ob diese im unlöslichen Rückstande enthalten sei oder nicht.

III. Gieseckit.

Ein sehr reines Exemplar dieses Minerals, vom Berge Nunasoruaursak in der Bucht Kangerdluarsuk in Grönland, wurde mir zur Untersuchung aus der Sammlung der k. k geologischen Reichsanstalt überlassen.

Da die äusseren Eigenschaften des Gieseckites erst neuerlich von A. Kenngott*) ausführlich beschrieben worden sind, so erscheint es überflüssig, dieselben hier näher zu erwähnen. Das specifische Gewicht an einigen Stücken des Krystalls, welcher für die Analyse verwendet wurde, ergab sich = 2,78, also beinahe identisch mit dem von Kenngott angeführten (2,793). Früher wurde dasselbe zu 2,72—2,82 angegeben**). Nach dem Glühen zeigt das in Pulverform weisse Mineral eine bräunlich-rothe Färbung. Dies, so wie die grüne ursprüngliche Farbe der Krystalle

*) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissensch., IX. Bd., Seite 602.

**) K. C. v. Leonhard's Handb. d. ryktognosie, 1821, S. 644.

beweist zur Genüge, dass das Eisen als Oxydul enthalten sei. Durch Salzsäure ist es theilweise zersetzbar. Im Glaskolben erhitzt, giebt es wenig Wasser. Es bedarf langen und heftigen Glühens, um die gesammte Masse des Wassers auszutreiben. Ein Theil (ungefähr ein Procent) wurde sehr hartnäckig zurückgehalten. Es entwich dieser Antheil auch nach stundenlangem Glühen über der Lampe mit doppeltem Luftzuge nicht, sondern erst wenn es mittelst der Gebläseflamme war geglüht worden. Bei 100° C. verlor es 0,42 p. C. Die Aufnahme des lufttrocknen Materials aus feuchter Luft betrug 1,03 p. C. Es wurde sonach die Zusammensetzung für das bei 100° getrocknete Mineral berechnet. Eine Probe wurde mit Soda, eine mit kohlensaurem Baryt zur Bestimmung des Alkalis zerlegt. Die Trennung des Eisens von der Thonerde geschah nach dem von Rivot*) angegebenen Verfahren mit Wasserstoffgas, da diese Methode für jene Fälle, wo wie hier sehr viel Thonerde von wenig Eisenoxyd zu trennen ist, wesentliche Vortheile bietet. Die Menge des Wassers wurde durch Auffangen in einer Chlorcalciumröhre bestimmt.

Gefunden wurden in 100 Theilen:

	1.	2.
Kieselerde	46,40	45,36
Thonerde	26,60	27,27
Eisenoxydul	6,30	
Talkerde	8,35	7,39
Manganoxydul	Spur	
Kali	4,84	
Wasser	6,76	6,87
	99,36	

Gieseckit von Akulliarasiarsuk in Fjord Igallikko wurde bereits früher von Stromeyer**) und Pfaff***) untersucht, deren Analysen folgende Resultate ergeben hatten:

---

*) Dies. Journ. LI. Bd., S. 338.

**) Götting'sche gelehrte Anzeigen, 1819, III. Band, 200. Stück, Seite 1993.

***) In einem Aufsatze „Gemischte chemische Erfahrungen" in Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik, XLV. Bd., S. 103.

	Stromeyer.	Pfaff.
Kieselerde	46,0798	48,0
Thonerde	33,8280	32,5
Eisenoxyd	3,3587	4,0
Manganoxyd	1,1556	
Talkerde	1,2031	1,5
Kali	6,2007	6,5
Wasser	4,8860	5,5
	96,7119	98,0

Meine Analysen zeigen keine besondere Uebereinstimmung mit diesen Resultaten, namentlich Thonerde und Talkerde sind in einem wesentlich anderen Verhältnisse. Doch betrachtete Stromeyer selbst das Resultat seiner Analyse als ein nur annäherndes, da ausser vielen Feldspaththeilchen, welche die Gieseckitkrystalle eingesprengt enthielten, dieselben auch stark von dem Muttergestein durchsetzt waren, während das mir zu Gebote gestandene Material nichts hiervon wahrnehmen liess.

Berechnet man aus der unter 1) angeführten Analyse die Aequivalente, so ergiebt sich folgendes Verhältniss:

1,004	Atome	Kieselerde,	
0,517	„	Thonerde,	
0,175	„	Eisenoxydul,	Basen RO = 0,695
0,417	„	Talkerde,	
0,103	„	Kali,	
2,751	„	Wasser.	

Setzt man $SiO_3 = 4$, so giebt dies

$$\underbrace{4SiO_3}_{4} , \underbrace{2{,}05\,Al_2O_3}_{2} , \underbrace{2{,}76\,RO}_{3} , \underbrace{2{,}99\,HO}_{3}$$

und es liesse sich hiernach versuchsweise die Formel

$$3\left\{\begin{matrix}MgO\\ Fe\,O\\ Ka\,O\end{matrix}\right\} SiO_3 + 2AlO_3, 3SiO_3 + 3HO$$

aufstellen.

Nach Haidinger schliesst sich der Gieseckit gleich dem Liebenerit unmittelbar an Nephelin und Eläolith an*).

Bekanntlich wird der Gieseckit auch mehrseitig als eine Pseudomorphose nach Cordierit oder Nephelin angesehen; dieser gefundenen Zusammensetzung zufolge wäre

*) W. Haidinger, Ueber die Pseudomorphosen des Cordierites, in d. Abhandl. d. kgl. böhm. Gesellsch. d. Wissensch., V. Folge, Bd. IV.

die Deutung der Pseudomorphose nach dem ersteren vom chemischen Standpunkte aus, näher liegend, insbesondere wenn man Stromeyer's Analyse des grönländischen derben Cordierites von Simiutak*) in Vergleich bringt, welche folgendes Resultat gab:

Kieselerde	49,170
Thonerde	33,106
Talkerde	11,454
Eisenoxydul	4,338
Manganoxyd	0,037
Wasser (Glühverlust)	1,204
	99,309

Tamnau**) hielt den Gieseckit für identisch mit Nephelin, indem er anführt, dass er in frischem Zustande vollkommen dem grünen Eläolith von Laurwig gleiche und in seinen Abänderungen ein interessantes Mittelglied zwischen dem Nephelin von Katzenbuckel und den Eläolithen des südlichen Norwegens bilde.

Nebst der vom Gieseckit sehr verschiedenen Zusammensetzung, welche diese letzteren nach den Analysen von L. Gmelin***) haben, ist das Verhalten des Gieseckits gegen Säuren im Vergleiche mit Nephelin sehr charakteristisch. Während der Nephelin durch dieselben vollkommen zersetzbar ist, wird der erstere durch sie nur wenig angegriffen, wie dies übrigens auch schon von Kobell†) angegeben wurde.

Kenngott††) hat im Gegensatze, namentlich zu R. Blum's†††) Ansicht, der den Gieseckit als einen in Umwandlung zu Glimmer begriffenen Nephelin betrachtet, denselben als die Pseudomorphose nach einem noch un-

*) Stromeyer's Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper, Göttingen 1821, Seite 329.

**) Poggendorff's Annalen, XLIII. Bd., S. 149 ff.

***) L. Gmelin und C. v. Leonhard, Nephelin im Dolerit von Katzenbuckel, Heidelberg 1822, und Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik, XXXVI. Bd., S. 74.

†) Rammelsberg's Handbuch des chemischen Theiles der Mineralogie, II. Bd., S. 6.

††) In der oben angeführten Abhandlung.

†††) Poggendorff's Annalen, LXXXVII. Bd., S. 315.

bekannten Minerale angesehen, gleich wie den Liebenerit, welchem er bezüglich der Gestalt, wie von ihm bewiesen wurde, sehr nahe steht.

IV. Ein dem Aphrosiderit ähnliches chloritartiges Mineral.

Ich verdanke dieses Mineral der Gefälligkeit des Hrn. Dr. Rolle, der es mir zur Untersuchung überliess, und über das Vorkommen desselben folgende Mittheilung machte. Er fand es im Sommer 1853, gelegentlich der im Auftrage des geognostisch-montanistischen Vereines für Steiermark unternommenen Untersuchung des südwestlichen Theiles von Obersteiermark. Die Uebereinstimmung im Aussehen wie in der Art des Vorkommens mit dem im Nassauischen auftretenden Aphrosiderite veranlasste ihn einige Stücke, behufs einer näheren Untersuchung, mitzubringen. Es erscheint daselbst mit Quarz, Kalkspath und Schwefelkies als Begleiter eines Eisenglanzes, der dem Glimmerschiefergebirge angehört, und an mehreren Punkten darin in der Nähe von Lagern körnigen Kalkes aufsetzt. Dieser Eisenglanz wird an mehreren Orten (in den Grabner Wiesen zwischen Zeyring und Unzmarkt im Seethale, südwestlich von Judenburg, zu Obdach und an anderen Punkten) bergmännisch gewonnen. Er fand es in reichlicher Menge in den aus der Grube in den Grabner Wiesen geförderten Erzen und vermuthete nach Aussehen und Vorkommen die Identität mit dem Nassauischen Minerale; denn bekanntlich kommt der Aphrosiderit im Herzogthume Nassau, in Westphalen, dann auch im angränzenden Theile des Grossherzogthums Hessen*) auf den Rotheisensteinlagern, welche im Uebergangsgebirge unter ähnlichen Verhältnissen aufsetzen, vor. Dr. Fridolin Sandberger unterzog dieses Mineral zuerst einer genaueren Untersuchung, analysirte es und beschrieb es darnach unter dem obigen Namen als eine neue Mineralspecies**). Als einer

*) Voltz's Uebersicht der geologisch. Verhältnisse im Grossherzogthume Hessen, 1852, S. 150.

**) Uebersicht der geologischen Verhältnisse des Grossherzogth. Nassau von Dr. Fridolin Sandberger, 1847, S. 97.

der vorzüglichsten Fundorte wird hierbei von ihm unter andern die Eisensteingrube Gelegenheit bei Weilburg bezeichnet*).

Ein von ihm an die k. k. geologische Reichsanstalt übersandtes Stück von diesem Fundorte bot die Gelegenheit, eine um so genauere Vergleichung anstellen zu können.

Bezüglich des äusseren Aussehens zeigte das Mineral aus Steiermark eine etwas mehr lichtgrüne Farbe. Unter dem Mikroskope erschien es, gleich dem Nassauischen, aus feinen, glänzenden Krystallblättchen bestehend. Durch Salzsäure ist es etwas weniger leicht zersetzbar. Im Uebrigen aber stimmen alle Eigenschaften mit denen des Aphrosiderites sehr nahe überein. Die qualitative Analyse ergab dieselben Bestandtheile, doch aber ziemlich viel Talkerde.

Da das mir von Dr. Rolle übergebene Stück nur eine geringe Menge des Minerales als zarten Anflug auf der Oberfläche des Kalkspathes enthielt, und auch diese geringe Menge durch kleine Theilchen von Eisenglanz verunreinigt erschien, während der Kalkspath selbst durch seine ganze Masse so davon erfüllt war, dass er eine intensiv olivengrüne Farbe zeigte, so konnte das Material für die quantitative Analyse nur durch Auflösen des Kalkspathes gewonnen werden. Es wurden zu diesem Behufe die Kalkspathkrystalle von dem anhängenden Eisenglanze auf mechanischem Wege getrennt und dann mit Essigsäure digerirt, um das Mineral, welches durch stärkere Säuren zersetzbar ist, nicht anzugreifen. Es blieb, nachdem der Kalkspath aufgelöst war, als ein feines Pulver von grünlich-grauem Striche zurück und war daher in diesem fein vertheilten Zustande im Inneren der Krystalle. Das gut ausgewaschene und bei 100° C. getrocknete Pulver wurde nunmehr zur Analyse verwendet. Obwohl nun dasselbe, wie erwähnt, durch Säuren zersetzbar ist, so zog ich doch vor, die Zerlegung durch Schmelzen mit kohlensaurem

*) Vergleiche Jahrbuch des Vereines für Naturkunde im Herzogthume Nassau, 1852, S. 47.

Natron zu bewerkstelligen, weil eben die Zersetzung in diesem Falle eine verlässlichere und schnellere ist.

Die Trennung der einzelnen Bestandtheile geschah nach bekannten Methoden. Mit Ausserachtlassung des Gehaltes an Wasser ergaben zwei Proben in 100 Theilen des bei 100° C. getrockneten Minerales:

	1.	2.	Mittel.
Kieselerde	26,18	25,98	26,08
Thonerde	20,07	57,42*)	20,27
Eisenoxydul	32,58		32,91
Talkerde	9,74	10,26	10,00
			89,26

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden folgende Versuche gemacht, und es beziehen sich dieselben sämmtlich auf die bei 100° C. getrocknete Substanz.

Durch Glühen unter Zutritt der atmosphärischen Luft ergab sich ein Gewichtsverlust von 8,28 p. C. Doch dieser Gewichtsverlust konnte nicht die ganze Menge des enthaltenen Wassers ausdrücken, da, wie die dunkelbraune Färbung des Minerals nach dem Glühen zeigte, eine Oxydation des Eisenoxyduls stattgefunden hatte. Es musste daher um dieselbe Menge von Sauerstoff, welche beim Glühen von dem Minerale aus der Luft aufgenommen wurde, der Gewichtsverlust, oder die Menge des Wassers, zu geringe gefunden worden sein. Namentlich Scheerer hat darauf aufmerksam gemacht**), wie diese Correction bei der indirecten Bestimmung der Wassermenge durch Glühen, in eisenoxydulhaltigen Verbindungen, stets gemacht werden müsse, da bei Ausserachtlassung derselben nicht unwesentliche Fehler in der Angabe des Wassers entstehen können. Selbstverständlich wird dieser Fehler um so grösser, je höher der Gehalt an Eisenoxydul ist. Andererseits schien es aber auch nicht wahrscheinlich, dass sich wirklich die ganze Menge des Eisenoxyduls durch einfaches Glühen unter Luftzutritt in Oxyd verwandelt habe, mindestens nicht während der Dauer von etwa einer Stunde, welche Zeit für die Austreibung des Wassers allein vollkommen

*) Thonerde und Eisenoxyd.

**) Poggendorff's Annalen, LXXXIV. Bd., S. 324.

ausreichte. Es müsste durch eine solche Oxydation der gesammten Menge des Eisenoxyduls, welches hier als mit Kieselerde verbunden gedacht werden muss, eine Zersetzung des Minerals stattgefunden haben, welche wohl jedenfalls eine beträchtlichere Zeit in Anspruch nehmen würde. Auch ist die Verwandtschaft der Kieselsäure zum Eisenoxydul eine viel höhere als zum Eisenoxyd, und es tritt wohl umgekehrt der Fall ein, dass wenn Eisenoxyd mit Kieselsäure auf einen Grad erhitzt werden, wobei das Gemenge in's Schmelzen geräth, eine Reduction des Eisenoxyds, bewirkt durch die Verwandtschaft der Kieselsäure zum Eisenoxydul, als der stärkeren Base, stattfindet. Auch bei dem Umstande, dass ein Mineral, wie dieses, als eine losere Verbindung, als z. B. eine Frischschlacke betrachtet werden muss, bei welch' letzterer durch Glühen, auch während langer Dauer, keine Oxydation des Eisenoxyduls zu erzielen wäre, schien mir doch die braune Färbung allein kein genügender Beweis, um ohne weiteres die ganze Menge des Eisenoxyduls als in Oxyd verwandelt anzunehmen, und demgemäss den Wassergehalt höher zu berechnen. Ich versuchte nunmehr das Mineral unter Umständen zu glühen, wobei jede Oxydation gänzlich verhindert werden musste. Dasselbe wurde zu diesem Behufe auf einem Porzellanschiffchen in einer Glasröhre mittelst eines Liebig'schen Verbrennungsofens geglüht, und während desselben ein Strom getrockneten Wasserstoffgases darüber geleitet. Es behielt bei dieser Operation seine grüne Farbe unverändert bei, und es ergab sich in zwei Versuchen ein Gewichtsverlust von 10,30 und 9,93, im Mittel von 10,11 p. C. Wurde es hierauf an der atmosphärischen Luft (ungefähr eine Stunde) geglüht, so zeigte sich eine Gewichtszunahme von 1,61 und 1,43 p. C., welche demnach an Sauerstoff aus der Luft waren aufgenommen worden.

Aus diesen Versuchen geht unmittelbar hervor, dass beim Glühen des Minerals unter Luftzutritt (während der angegebenen Zeit) in der That nicht die ganze Menge des Eisenoxyduls in Oxyd verwandelt worden war, weil sich sonst einerseits der Gewichtsverlust, beim Glühen im Wasserstoffgase, höher hätte herausstellen müssen, und ande-

rerseits beim Glühen unter Luftzutritt, des früher im Wasserstoffgase erhitzten Minerals, die Gewichtszunahme gleichfalls höher hätte erscheinen müssen. Denn das Mineral enthält zufolge der angeführten Analysen im Mittel 32,91 p. C. Eisenoxydul; diese erfordern 3,66 Sauerstoff um Eisenoxyd (36,57) zu geben. Rechnet man nun diese 3,66 Sauerstoff zu dem durch Glühen unter Luftzutritt gefundenen Gewichtsverluste (8,28) hinzu, so giebt dies 11,94 p. C., welche als Gewichtsverlust beim Erhitzen im Wasserstoffgase hätten gefunden werden müssen. Eben so hätte die Gewichtszunahme des entwässerten Minerals beim Glühen an der Luft gleich der ganzen Menge Sauerstoff sein müssen, welche die darin enthaltene Menge des Eisenoxyduls zu ihrer Umwandlung in Oxyd bedarf, das ist 3,66, statt der gefundenen 1,61 und 1,43 p. C.

Dieser Versuch zeigt daher auch ferner, dass bei Bestimmung des Wassergehaltes durch Glühen, in einem Minerale von so beträchtlichem Eisengehalte, es unbedingt nothwendig ist, sich die Ueberzeugung zu verschaffen, ob diese Oxydation auch eine vollständige gewesen, wofür die veränderte Farbe allein keinen sicheren Anhaltspunkt giebt, da sie durch eine nur theilweise Oxydation schon erscheint. Man wäre in Gefahr, durch die Correction eine nicht geringere Fehlerquelle in der Berechnung der Wassermenge zu Grunde zu legen, als wenn man dieselbe ganz unterlässt. In dem vorliegenden Falle stimmen die gefundenen Resultate um so mehr mit den sonstigen Beobachtungen überein, da mit der angegebenen Berechnung von 11,94 p. C. Wasser sich ein Ueberschuss von 1,2 p. C. in der mit möglichster Genauigkeit ausgeführten Analyse ergeben würde.

Es erübrigte nunmehr noch eine directe Bestimmung des Wassergehaltes durch Auffangen desselben in einer Chlorcalciumröhre, um den gefundenen Zahlen die sicherste Bestätigung zu geben. Es dürfte diese jedenfalls die geeignetste für Mineralien ähnlicher Zusammensetzung sein. Das Mineral wurde hierzu auf die gleiche Weise wie früher im Schiffchen geglüht, indem ein Strom vollkommen getrockneter atmosphärischer Luft mittelst eines Aspirators

durch die Glasröhre geleitet und das entweichende Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre aufgefangen wurde. Die Gewichtszunahme der letzteren ergab eine Wassermenge von 10,01 p. C. für die angewandte Menge. Nimmt man nunmehr das Mittel aus dieser Zahl und derjenigen, welche beim Glühen im Wasserstoffgase gefunden wurde (10,11), da sie eine sehr nahe Uebereinstimmung zeigen, für die Menge des Wassers, so giebt dies 10,06 p. C. Es gelang wohl endlich auch, die ganze Menge des Eisenoxyduls zur vollständigen Oxydation zu bringen, und zwar wenn die Operation so eingeleitet wurde, dass fortwährend ein Luftstrom über dasselbe strich. Im Platintiegel gelang dies nicht zuverlässig und erforderte lange fortgesetztes Glühen; wohl aber auf dem Schiffchen in der Glasröhre, wo mittelst des Aspirators der Luftstrom gut darüber geleitet werden kann. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass diese Art der Wasserbestimmung die bei weitem genaueste und verlässlichste für derlei Mineralien ist, schon weil sie den Vortheil bietet, dass mit einer Operation zwei sich controlirende Wägungen gemacht werden können, nämlich die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre und die Gewichtsabnahme der geglühten Substanz. Die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Minerals ist demnach in 100 Theilen, wenn man das Mittel der beiden angeführten Analysen zu Grunde legt:

Kieselerde	26,08
Thonerde	20,27
Eisenoxydul	32,91
Talkerde	10,00
Wasser	10,06
	99,32

Wiewohl nun der äussere Habitus und das Vorkommen desselben mit dem Nassauischen Aphrosiderite nahe übereinstimmen, so lässt sich doch, vermöge dieser gefundenen Zusammensetzung, eine vollkommene Identität damit nicht nachweisen, denn erstlich ist die Menge des Wassers im Aphrosiderite nach der Analyse von Sandberger geringer (7,74 p. C.) und dann insbesondere ist die Menge der Talkerde in demselben eine fast unwesentliche (1,06 p. C.), während sie in dem vorliegenden Minerale 10 p. C. beträgt.

Auch eine Identität mit dem von Hisinger aufgestellten *Grengesite*, der nach seiner Analyse*) mehr Wasser (12,55 p. C.) und etwas Manganoxydul (2,18 p. C.) enthält, lässt sich nicht mit voller Schärfe erweisen, obwohl es jedenfalls diesen zu den Chloritglimmern gehörigen Mineralien sehr nahe verwandt ist. Es ergiebt sich bei der Berechnung der Aequivalente folgendes Verhältniss:

$$0{,}564\,SiO_3\ ,\ 0{,}394\,Al_2O_3\ ,\ \underbrace{0{,}914\,FeO\ ,\ 0{,}500\,MgO}_{RO\,1{,}414}\ ,\ 1{,}118\,HO$$

Setzt man RO=5, so giebt dies

$$\underbrace{1{,}99\,SiO_3}_{2}\ :\ \underbrace{1{,}39\,Al_2O_3}_{1}\ :\ \underbrace{5\,MgO,FeO}_{5}\ :\ \underbrace{3{,}95\,HO}_{4}$$

und somit die Formel

$$4HO.Al_2O_3+5\left\{\begin{matrix}MgO\\FeO\end{matrix}\right\}2SiO_3$$

welche der von Dr. A. Kenngott für den Ripidolith (Chlorit von Gustav Rose) im Allgemeinen aufgestellten Formel: $4HO.R_2O_3+5RO.2SiO_3$**) gleich sein würde, doch hält Dr. Kenngott einer mir freundschaftlich gemachten Mittheilung zufolge dem obigen Aequivalentenverhältnisse gemäss die Formel: $4(3HO.Al_2O_3)+3(5RO.2SiO_3)$ für passender, welche ein Multiplum des Ausdrucks für den Chlorit wäre, wenn man dessen allgemeine Formel sich

$$m(3HO.R_2O_3)+n(5RO.2SiO_3)$$

denkt.

Es wurde nämlich $SiO_3=6$ gesetzt, was zu den Zahlen

$$\underbrace{6\,SiO_3}_{6}\ :\ \underbrace{4{,}194\,Al_2O_3}_{4}\ :\ \underbrace{15{,}042\,RO}_{15}\ :\ \underbrace{11{,}892\,HO}_{12}$$

und sonach zu der angeführten Formel führt.

V. *Anauxit.*

Derselbe kommt in einem verwitterten Basaltgange bei Bilin in Böhmen vor. Dr. Reuss beschrieb in seinen

*) Hausmann, Handbuch der Mineralogie, 1847, I. Bd., S. 859.

**) Dr. Kenngott, Mineralogische Untersuchungen, Heft I, S. 67.

geognostischen Skizzen von Böhmen diesen Basalt*), und die folgenden Angaben darüber sind denselben entlehnt. „Am nördlichen Abhange des Hradischtes bei Bilin, einige hundert Schritte hinter dem herrschaftlichen Schlosse zeigt sich ein Basaltgang. Derselbe hat am Fahrwege eine Breite von fast 24 Klaftern, streicht von W. nach O., den Schieferungsflächen des Gneisses fast parallel, und fällt unter 45—50°."

„Der Basalt selbst ist kugelig abgesondert und in Folge beginnender Verwitterung sehr zerklüftet. Uebrigens ist er sehr fest, schwarzgrau und enthält tombakbraunen Glimmer und zahlreiche Augitkrystalle, theils frisch, theils in eine isabellgelbe oder ölgrüne feste Masse umgewandelt. Er bildet nur die Mitte des Ganges in der Breite von 2 bis 3 Fuss; den übrigen Raum nimmt das Gestein ein, das die Saalbänder des Ganges zusammengesetzt. Es ist ein bald weissliches, bald gelbliches, bald bräunliches weiches Thongestein, gewöhnlich dicht; selten erreichen die Körner eine bedeutendere Grösse, wodurch das Ganze zu einem thonigen Conglomerate wird. Stellenweise hat es eine grünliche, bräunliche oder selbst braunrothe Farbe, wo es dann besonders viele Augitkrystalle umhüllt. Ueberall führt es zahllose Blättchen und Tafeln von tombakbraunem oder schwärzlichem Glimmer, so wie metasomatische Pseudomorphosen des paratomen Augitspathes (Mohs) von der Form $\frac{\breve{P}r}{2}.P+\infty.\breve{P}r+\infty.\bar{P}r+\infty$, welche aus einer gelblichen, röthlichen oder grünlichen, walkererdeähnlichen Substanz (Spec. Gew. = 2,208) bestehen und oft im Inneren Partien des Anauxits einschliessen. Die Krystalle erreichen mitunter die Länge von 1—1½ Zoll. Die beschriebene Gangmasse, die von vielen Klüften in allen Richtungen durchzogen wird, schliesst eine Menge concentrisch-schaliger, sphärischer Massen ein, vom Durchmesser eines Zolles bis zu dem mehrerer Fuss. Sie lassen

*) Prof. Dr. A. E. Reuss, Geognostische Skizzen aus Böhmen, 1840, I. Bd., S. 221.

sich leicht auslösen, sind bald lichter, bald dunkler gefärbt, übrigens von derselben Beschaffenheit wie das umgebende Gestein, nur mit dem Unterschiede, dass sie fast ganz homogen sind und nichts enthalten als kleine Körner einer rostgelben erdigen Substanz, zerstörten Olivins? Sehr selten bemerkt man zahlreiche Augitsäulchen darin. Auch ist die Gangmasse mitunter von Adern eines bläulichweissen oder silberweissen talkartigen Minerals des Anauxites durchzogen, dann ist sie auch fester, widersteht der Verwitterung und lässt nur hie und da einige Augit-Pseudomorphosen entdecken."

Nach Plattner*) giebt der Anauxit im Kolben Wasser, brennt sich vor dem Löthrohre weiss, und rundet sich nur an den dünnsten Kanten. Mit den Flüssen giebt er die Reactionen des Eisens und der Kieselsäure. Mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht nimmt er eine blaue Farbe an. Nach einer nicht beendeten Analyse von ihm enthält er 55,7 p. C. Kieselsäure, viel Thonerde, etwas Talkerde, Eisenoxydul und 11,5 p. C. Wasser.

Da die Sammlung der k. k. geologischen Reichsanstalt Stücke dieses verwitterten Basaltes besitzt, die eine ergiebige Menge dieses Minerales enthalten, so erschien es geeignet, eine vollständige Analyse auszuführen. Dieselben wurden vor einigen Jahren von Hn. Dr. M. Hörnes**) und meinem Bruder Franz Ritter v. Hauer an Ort und Stelle selbst gesammelt. Dem äusseren Habitus nach sind dieselben von gelblicher auch lichtbraungrauer Farbe und ziemlich fester Consistenz. Sie enthalten zahlreiche zersetzte Augitkrystalle mit wohlerhaltener Krystallgestalt, von derselben Farbe wie die Grundmasse, hin und wieder Flecke von Eisenocher und ausserdem den tombakbraunen Glimmer in sehr geringer Menge, so wie Anauxit, welcher darin theils Adern, theils Concretionen bis zu einem halben

*) Dies. Journ. XV. Bd., S. 325.

**) Dr. Hörnes erwähnte in einem Berichte an die kais. Akademie der Wissenschaften (Sitzungsberichte 1850, I, Seite 174) das Vorkommen dieses Minerales als eines in grösseren Ausscheidungen seltenen.

Zoll Durchmesser bildet. Verwitterte Olivine konnte ich in dem vorliegenden Stücke nicht auffinden. Die Farbe des Anauxites ist weiss mit einem lichtbläulichen Schimmer. Das spec. Gewicht fand ich mehr dem von Dr. Reuss angeführten (2,314) sich nähernd, nämlich 2,372 und 2,376. Breithaupt giebt es = 2,264 an. Das Verhalten vor dem Löthrohre war das gleiche, wie es Plattner angab, doch aber fanden sich Eisen und Talkerde nur in äusserst geringen Spuren, hingegen auch etwas Kalkerde.

Das Material für die folgenden Analysen erschien unter der Loupe vollkommen rein von anhängender Grundmasse, wiewohl es schwierig ist, dasselbe auf mechanischem Wege vollends davon zu trennen. Es wurde in Pulverform über Chlorcalcium getrocknet, bis das Gewicht constant blieb, und so zur Analyse verwendet. Die Hygroscopicität dieses Minerals ist ziemlich beträchtlich, nach dem Trocknen über Chlorcalcium absorbirte es binnen 8 Tagen 5,78 p. C. Wasser aus feuchter Luft. Die Zerlegung geschah mittelst kohlensaurem Natron. Zwei Proben ergaben in 100 Theilen:

	1.	2.
Kieselsäure	62,20	62,41
Thonerde	23,82	24,65
Kalkerde	1,00	0,65
Eisenoxydul	Spuren	—
Talkerde	Spuren	—
Wasser (als Glühverlust*)	12,40	12,28
	99,42	99,99

Bei 100° C. verlor das lufttrockne Mineral 3,04 p. C. Wasser.

Die grössere Menge des Wassers entweicht schon bei schwachem Glühen; ein kleiner Theil jedoch, ungefähr 1 p. C., wird ziemlich hartnäckig zurückgehalten, und entweicht erst bei stärkerer Glühhitze.

Die Berechnung der Aequivalente ergiebt aus den unter 1) angeführten Resultaten folgende Verhältnisszahlen:

$$1{,}346\,SiO_3\ ,\ 0{,}463\,Al_2O_3\ ,\ 1{,}377\,HO$$

---

*) Die Menge des Wassers wurde hier am geeignetsten durch den Glühverlust bestimmt, da das Mineral keinen Bestandtheil enthält, welcher das Resultat stören konnte.

oder wenn man $Al_2O_3 = 1$ setzt:

$$\underbrace{2{,}907\,SiO_3}_{3}\,,\ \underbrace{1\,Al_2O_3}_{1}\,,\ \underbrace{2{,}974\,HO}_{3}$$

$$3 : 1 : 3$$

Dies führt zu der Formel $Al_2O_3 . 3\,SiO_3 + 3\,HO$, welche erfordert:

			In 100 Th.:
3 Atome	SiO_3	138,6	63,87
1 „	Al_2O_3	51,4	23,68
3 „	HO	27	12,44
		217,0	99,99

Es ist dies dieselbe Formel, wie sie für den *Cimolit* aufgestellt wurde, dessen Vorkommen zu Argentiera von Klaproth*) so wie das Vorkommen zu Ekaterinowska im Alexandrowschen Districte von Ilimoff**) untersucht wurde, deren Resultate zum Vergleiche hier angeführt werden sollen:

	Ilimoff.		Klaproth.
Kieselsäure	66,00	63,52	63,00
Thonerde	24,18	23,55	23,00
Eisenoxyd	—	—	1,25
Wasser	9,47	12,00	12,00
	99,65	99,07	99,25

Das spec. Gew. nach Ilimoff = 2,277; nach Klaproth die Farbe hellgraulich-weiss ins Perlgraue übergehend. Alle diese Eigenschaften würden veranlassen, den Anauxit dem Cimolite oder den Stealiten überhaupt vom chemischen Standpunkte aus sehr nahe zu stellen, doch ist dieser Vergleich in mineralogischer Beziehung nicht thunlich, da der Anauxit mikrokrystallinisch, der letztere hingegen ein amorphes Mineral ist. Nach Breithaupt gehört er vielmehr der Glimmerfamilie an, und er hat ihn

---

*) Klaproth's Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper, I. Band, S. 291. Klaproth hat übrigens später (Beiträge VI. Band, S. 284) eine zweite Analyse dieses Minerales geliefert, welche mit der angeführten nicht übereinstimmt.

**) Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie u. Petrefactenkunde von v. Leonhard und Bronn, Jahrgang 1849, Seite 91. (Eine mit der von Ilimoff gefundenen gleiche Zusammensetzung des Cimolites derselben Localität ergab auch eine spätere Analyse von Kretschatizki.)

insbesondere unmittelbar neben Pyrophyllit gestellt, dessen Zusammensetzung nach einer Analyse von Rammelsberg, der eine weisse Varietät aus der Gegend von Spaa untersuchte*), folgende ist:

Kieselsäure	66,14
Thonerde	25,87
Talkerde	1,49
Kalkerde	0,39
Wasser	5,59
	99,48

Rammelsberg erwähnt, dass diese Verbindung überhaupt mehrfach vorzukommen scheine**), so bestünden manche Augite im verwitterten Zustande daraus, so jene aus dem zersetzten Basalte von Bilin, welche er untersuchte.

Die Zusammensetzung des Anauxites wurde, wie aus den angeführten Analysen hervorgeht, bezüglich der Menge der Kieselerde sehr abweichend von jener, wie sie Plattner angiebt, gefunden. Es mag wohl sein, dass Varietäten von dunkelgrünlich-weisser Farbe, wie sie Breithaupt erwähnt, von welcher Farbe mir aber kein Stück zu Gebote stand, eine andere Zusammensetzung haben, als das weisse Mineral. Schon das höhere spec. Gewicht, welches ich fand, und welches mit dem von Dr. Reuss gefundenen nahe übereinstimmt, deutet auf einen beträchtlicheren Gehalt an Kieselerde.

Ich untersuchte ferner auch einen der verwitterten Augitkrystalle aus demselben Stücke des zersetzten Basaltes und fand in 100 Theilen des lufttrocknen Materials:

Kieselerde	54,24
Thonerde	25,02
Eisenoxyd	5,22
Kalkerde	0,87
Talkerde	0,56
Wasser (Glühverlust)	14,37
	100,28

Bei 100° C. gingen 3,79 p. C. Wasser weg.

*) Poggendorff's Ann. LXVIII. Bd., S. 513. Rammelsberg weist daselbst auch auf die Aehnlichkeit dieser Zusammensetzung mit der des Cimolites hin.

**) Rammelsberg's Handwörterbuch, I. Bd., S. 169.

Die früher erwähnte Analyse eines verwitterten Augites aus der Umgegend von Bilin, welche Rammelsberg publicirt hat*), gab folgende, von den eben angeführten differirende Resultate für das bei 100° getrocknete Mineral:

Kieselerde	60,626
Thonerde	23,085
Eisenoxyd	4,207
Kalkerde	1,275
Talkerde	0,910
Wasser	9,124
	99,227

Es ergiebt sich hieraus, dass, wie schon Rammelsberg die Vermuthung aussprach, diese zersetzten Augite keine constante Zusammensetzung haben, wiewohl die Umwandlung des Augites, wie beide Analysen zeigen, eine gleich stark fortgeschrittene ist, da die Basen des Augites: Kalk- und Talkerde, fast vollständig extrahirt sind. In der Grundmasse, deren Zusammensetzung jedenfalls die gleichen Differenzen zeigen würde, fand ich 62,54 p. C. Kieselerde.

V.

Verbesserungen im Titrirverfahren.

Von

Mohr.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 129 und XC, 165.)

Die Uebelstände, welche sich der leichten Anwendbarkeit der bis jetzt üblichen Bürette Gay-Lussac's hindernd in den Weg stellten, hat der Verf. durch die Construction eines sehr einfachen Apparates beseitigt, welcher ein sicheres Ablesen während der Operation gestattet, da er nie geneigt zu werden braucht. Die Zuverlässigkeit der alkalimetrischen Titrirungen hat er andererseits durch den Gebrauch einer stets leicht rein zu erhaltenden und

*) Poggendorff's Annalen, XLIX. Bd., S. 387.

sich nicht verändernden Säure und durch die Methode des Zurücktitrirens um ein Beträchtliches erhöht.

Die neue Bürette des Verf. besteht in einer geraden, in $^{1}/_{5}$ oder $^{1}/_{10}$ C. C. getheilten Glasröhre von möglichst gleichem Durchmesser, die sich nach unten etwas verengert, etwa zu dem Durchmesser der gewöhnlichen Glasröhren, die man zu Gasleitungsröhren zu biegen pflegt. An dieses untere Ende wird eine vulkanisirte Kautschuckröhre befestigt, in welcher ein anderes Stückchen Glasröhre als Ausflussröhre steckt. Zwischen letzterer und der Bürette, welche sich beide nicht unmittelbar berühren, wird ein Hahn eingeschaltet, welchen der Verf. *Quetschhahn* nennt. Derselbe besteht aus einer Klammer von Messingdraht, deren Enden nach entgegengesetzten Enden rechtwinklig umgebogen und mit Druckplatten versehen sind, ganz nach dem Princip der zu Löthrohrversuchen gebräuchlichen Platinzangen construirt. Drückt man auf die Endplatten, so öffnet sich die Klammer und es kann je nach dem stärkeren oder geringeren Andrücken ein starker Strahl oder nur ein Tropfen Flüssigkeit ausgelassen werden. Lässt man den Hahn los, so schliesst er sich von selbst, und hat den Vorzug, nie nachtröpfeln zu lassen. Man kann Röhren mit solchem Quetschhahn sehr zweckmässig auch anwenden in der Gestalt von Hebern, um Säuren und Alkalien aus Vorrathsgefässen in kleinen Mengen abzuzapfen, um Gasströme aus Gasometern zu reguliren, wenn man ein Holzkeilchen dazwischen legt, und zu andern ähnlichen Zwecken.

Die mit dem Quetschhahn versehene Bürette wird an einem Stative senkrecht eingeklemmt und mit der Probeflüssigkeit bis etwas über 0° gefüllt, dann öffnet man den Hahn und lässt so viel Flüssigkeit austreten, bis der concave Theil ihrer Oberfläche genau den Theilstrich 0 berührt und alle Luft aus dem Kautschuckrohr und der daran sitzenden Glasröhre ausgetrieben ist. So ist sie normal gefüllt und kann, wenn Verdunstung verhütet wird, wochenlang aufbewahrt werden. Man titrirt im Sitzen, die eine Hand am Hahn, in der andern Hand das Glas, in welchem sich die zu titrirende Flüssigkeit befindet. Man kann jeden

Augenblick das verbrauchte Maass Probeflüssigkeit ablesen und bei jeder neuen Wiederholung desselben Versuchs sogleich fast das ganze Volum der nöthigen Probeflüssigkeit austreten lassen und tropfenweis zu Ende titriren.

Diese Vorrichtung kann zu allen jetzt gebräuchlichen Probeflüssigkeiten gebraucht werden, nur nicht zur Lösung des übermangansauren Kalis, welche durch vulkanisirten Kautschuck zersetzt wird. Für diese Substanz bedient sich der Verf. einer nach Art des Stechhebers oben und unten eingezogenen Glasröhre, von unten an bis $^3/_4$ ihrer Länge in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ C. C. getheilt.

(Man kann zu diesem Behuf sich übrigens auch der Bürette des Verf. bedienen, wenn deren unten ausgezogener Theil die angemessene Gestalt besitzt, dass er nicht leicht nachtröpfeln lässt, und das Kautschuckrohr mit Quetschhahn und fein ausgezogener Glasröhre am obern weiten Ende der Bürette befestigt wird. D. Red.)

Um nun mit der Vorrichtung des Verf. alkalimetrische Proben auszuführen, wendet man als Probeflüssigkeiten einerseits eine Lösung reiner krystallisirter Oxalsäure, $\ddot{\bar{C}} + 3\dot{H}$, und zwar 1 Atomgewicht in 1 Liter Wasser gelöst, an, d. h. 63 Grm. Säure in 1000 C. C. Wasser von 14° R. befindlich, andrerseits eine Natronlösung, von welcher 1 Volum genau 1 Volum der Säure sättigt. Um die vorräthig zu haltende Natronlösung gegen den Zutritt der Kohlensäure zu schützen und sie lange unverändert aufzubewahren, wird sie mit einem Korkpfropf verschlossen, in welchem eine gewöhnliche Chlorcalciumröhre, mit Glaubersalz und Aetzkalk gefüllt, befestigt ist. So kann unverhindert Luftaustausch zwischen der Atmosphäre und der Flasche stattfinden, ohne dass Kohlensäure in die Flasche gelangt. Der Verf. hat Barytwasser in einer so verschlossenen Flasche $^1/_2$ Jahr aufbewahrt, ohne dass es sich mit einem Häutchen bedeckte. Bei der hier in Rede stehenden Flüssigkeit ist es aber besonders wichtig, jede Spur von Kohlensäure entfernt zu halten, damit der letzte Tropfen Natronlösung die rothe Farbe der mit Lakmus

versetzten Säure augenblicklich in Blau umwandelt, was nicht geschieht, wenn Kohlensäure anwesend ist.

Von dem zu prüfenden Alkali wird $^1/_{10}$ Atomgewicht, d. h. 5,32 Grm. Soda und 6,92 Grm. Pottasche abgewogen, welche, chemisch rein, grade 100 C. C. der Probesäure sättigen würden. Die mit Lakmus versetzte Lösung des Alkalis wird mit so viel Säure sogleich versetzt, dass die Farbe violett wird, dann gekocht und wieder mit Säure versetzt, bis die Farbe zwiebelroth ist. Dann wird bis zu den nächsten vollen 5 oder 10 C. C. der Bürette noch Säure hinzugelassen, wodurch das Alkali entschieden übersättigt ist, durch Kochen, Schütteln und Einblasen die letzte Spur Kohlensäure entfernt und endlich mittelst der Natronlösung zurücktitrirt, d. h. der Ueberschuss der Säure ermittelt, indem man aus einer in $^1/_{10}$ C. C. getheilten Handpipette die Natronlösung zufliessen lässt und fortdauernd umschüttelt.

Der Verf. zieht die Uebersättigung und Rücktitrirung vor, weil die einfache Neutralisirung viel umständlicher ist, indem man zwischen jedem Säurezusatz gegen das Ende der Operation wieder kochen müsste, um die Kohlensäure auszutreiben, welche die Erkennung der Sättigungsfarbe so sehr erschwert.

Hat man kohlensäurefreie Alkalien oder Erden, so kann man sich das Rücktitriren ersparen, indem man gleich bis zum Rothwerden des Lakmus Säure zusetzt. Und zwar lassen sich trotz unlöslicher Niederschläge auch Kalkwasser, Barytwasser, Magnesia, Zinkoxyd, gebrannter Kalk ohne Weiteres direct quantitativ bestimmen.

Soll Ammoniakgehalt eines Salzes bestimmt werden, so wird dasselbe mit überschüssigem Kalk erhitzt und das entweichende Ammoniak in einer mit Lakmus roth gefärbten Probesäure (etwa 200 — 300 C. C.) aufgefangen, welche nachher mit der Natronprobeflüssigkeit gerade neutralisirt wird. Man erfährt dadurch die Anzahl C. C. der Säure, welche nicht durch Ammoniak gesättigt waren und das Resultat lässt sich aus der Differenz leicht berechnen.

Noch einfacher als die Alkalimetrie ist nach dieser Methode die Acidimetrie, indem die Natronprobeflüssigkeit

direct zugesetzt und nach den Atomgewichten die Säure berechnet wird.

Auch die zusammengesetzten Aetherarten lassen sich so analysiren. Man zersetzt sie nämlich in fest verkorkten und zugebundenen Flaschen bei 100° durch etwas mehr von der Natronflüssigkeit als nöthig wäre, wenn der Aether chemisch rein wäre, und titrirt das überschüssige Natron durch die Probesäure wieder zurück. Wird der Aether zuerst mit Lakmustinctur versetzt, so sieht man schon, ob er freie Säure enthält und diese wird zuerst durch das Natron bestimmt.* Statt die Aether abzuwägen, kann man sie auch abmessen und die Anzahl C. C. mit dem spec. Gewicht des fraglichen Aethers multipliciren, wodurch man die angewandte Gewichtsmenge erfährt. Hat man z. B. 5 C. C. Essigäther von 0,89 spec. Gew., so betragen dieselben 4,45 Grm. Der Verf. bestimmt auf eine einfache Weise das absolute und specifische Gewicht solcher Flüssigkeiten zugleich ohne Gefahr vor Verdunstung, indem er mit ihnen eine 10 C. C. Wasser bei 14° R. fassende, an einer Seite mit einfachem Kautschuckverschluss versehene Pipette bis zum 0 Punkt füllt und das andere Ende durch ein auf einem Metallblättchen befestigtes Stückchen Kautschuck verschliesst, sobald elastische Messingdräthe das Metallblättchen anziehen und dies letztere wird dadurch bewirkt, dass über die engere Röhre der Pipette, in welcher der 0 Punkt ist, ein dreieckiges Metallblatt mit einem Loch in der Mitte geschoben, dessen drei Ecken die elastischen Dräthe mit dem Metallblättchen tragen. Das dreieckige Metallblatt sitzt auf der Anschwellung der Pipette fest. Der ganze Apparat ist tarirt und der Inhalt entspricht 10 Grm. Wasser, also spec. Gew. = 10. Man hat demnach im Resultat nur das Komma eine Stelle nach Links vorzurücken, um das gesuchte spec. Gewicht, Wasser = 1, zu erhalten.

Die Pipette ist auf Ablauf graduirt, man braucht ihren Inhalt also nachher blos in das Glas zu entleeren, ohne sie nachzuspülen.

Säuren kann man auch mittelst eines Chlorsilber enthaltenden Ammoniaks titriren, welches genau auf die Probekleesäure abgestimmt ist, so dass bei gleichem Volum

der letzte Tropfen Säure eine bleibende Trübung bewirkt. Jedenfalls muss aber stets die Säure zum Ammoniak, nicht umgekehrt, gesetzt werden. Das Probeammoniak bereitet man aus etwa 170 C. C. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gewicht, welche in einer Literflasche mit etwas feuchtem Chlorsilber geschüttelt und nach Lösung des letztern mit Wasser von 14° R. bis zum Strich verdünnt werden. Von dieser Flüssigkeit werden 10 C. C. mit der Probekleesäure austitrirt, ob sie den richtigen Gehalt hat, und wenn sie zu stark ist, wird der Rest mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt. Aufbewahrt wird diese Ammoniakflüssigkeit in gut schliessenden Glasflaschen mit Glasstöpsel und ausgefüllt wird sie nie anders als mittelst Ansaugen durch Pipetten.

Ausgehend von der Methode seines Vaters, die Kohlensäure an Baryt zu binden und mittelst Titrirens zu bestimmen, hat Carl Mohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, pag. 165) dieses Verfahren auch auf die Bestimmung der an Basen gebundenen Schwefelsäure anzuwenden versucht. Er verfuhr dabei auf folgende Art: Das zu untersuchende schwefelsaure Salz wurde mit einer Chlorbaryumlösung von bestimmtem Gehalt, von welcher je 10 C. C. so viel Baryt enthielten, dass durch diesen 10 C. C. einer Normalsalpetersäure von bestimmtem Gehalt gesättigt wurden, gefällt und zwar so, dass die Chlorbaryumlösung im Ueberschuss war. Der Rest der Lösung wurde, ohne den Niederschlag (schwefelsauren Baryt) abzuscheiden, mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetzt und der ganze entstandene Niederschlag abfiltrirt. Nach dem Auswaschen wurde derselbe sammt Filtrum in einer Flasche mit der Normalsalpetersäure im Ueberschuss behandelt und die Lösung mittelst der titrirten Natronlösung neutral gemacht. Aus dem bekannten Gehalt der Chlorbaryumlösung und dem in der Salpetersäure gelösten Antheil Baryt lässt sich leicht berechnen, wie viel davon an Schwefelsäure gebunden wurde.

Wenn das zu ermittelnde schwefelsaure Salz der Alkalien, wie es in der Soda und Pottasche der Fall ist, mit kohlensauren Salzen vermengt ist, so zersetzt man die letztern vor dem Zusatz der Chlorbaryumlösung mit Salzsäure. Ist aber die Basis des schwefelsauren Salzes eine Erde oder ein anderes Metalloxyd, welches mit der Kohlensäure unlösliche Verbindung eingeht, so fällt man aus der Lösung des schwefelsauren Salzes durch kohlensaures Natron erst die Basis aus und behandelt dann das Filtrat, wie die mit kohlensaurem Alkali vermischte schwefelsaure Verbindung, durch Salzsäure u. s. w.

Der Verf. hat eine Reihe selbst gewählter Gemische von $\overset{\cdot}{\mathrm{Ba}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ und $\overset{\cdot}{\mathrm{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{S}}$, $\overset{\cdot}{\mathrm{Na}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{S}}$ und $\overset{\cdot}{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{C}}$, ferner Pottasche, $\overset{\cdot}{\mathrm{Cu}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{S}}$ und $\overset{\cdot}{\mathrm{Zn}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{S}}$ nach dieser Methode untersucht und stets befriedigende Resultate erhalten. In der Regel fiel der Gehalt des schwefelsauren Salzes etwas höher aus als die Rechnung verlangt. Dies ist indessen leicht erklärlich, da es wesentlich auf die Rücktitrirung der zugesetzten Salpetersäure ankommt und diese zum Austreiben der Kohlensäure mit dem Barytniederschlag eine Zeit lang gekocht werden muss. Dabei kann sich leicht ein kleiner Antheil Salpetersäure verflüchtigen. Die Resultate seiner Analysen weisen indess aus, dass dieser Antheil jedenfalls nur höchst gering gewesen sein kann.

Da der Niederschlag von kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt, um das lästige Auswaschen des Glases und die daraus entstehenden Fehler zu vermeiden, nach dem Auswaschen sammt Filter wieder in das Fällungsglas zurückgebracht und hier mit Salpetersäure gekocht wird, so darf natürlich die Salpetersäure nicht zu stark sein; sonst zersetzt sich ein Antheil derselben auf Kosten des Papiers.

Alle Normalflüssigkeiten werden zweckmässig so dargestellt, dass in ihnen von den verschiedenen Substanzen je 1 Aequiv. in 2 Liter enthalten ist, dann entspricht jedes C. C. $^1/_{1000}$ Aequivalent.

VI.
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Heidelberg

von

Dr. G. Herth.

I. Wasseraufnahme verschiedener Samen beim Keimungsprocesse.

Von Otto Stein.

Als erste Periode des Keimens müssen wir das Aufquellen der Samen durch eindringende Flüssigkeit ansehen. Es liess sich voraussagen, dass die Menge der Flüssigkeit, welche von den verschiedenen Pflanzen aufgenommen wird, eine verschiedene sein muss.

Solche Versuche wurden bereits angestellt im physiologischen Institut in Jena und es kam nur darauf an, dieselben theilweise zu wiederholen, und deren Anzahl durch neue Versuche zu bereichern.

Die zu den Versuchen dienenden Samen wurden aus dem hiesigen landwirthschaftlichen Garten bezogen, und nach sorgfältiger Auslese der besten Körner, lufttrocken zu den Versuchen abgewogen.

Die während der Versuchszeit unter Wasser gesetzten Samen wurden vor der Wägung zwischen Fliesspapier gut abgetrocknet, und rasch im bedeckten Tiegel gewogen.

Namen der Samen.	Körnerzahl.	Absolutes Gew.	Absolutes Gew. nach 24 Stunden.	Gewicht in p. C.	Absolutes Gew. nach 48 Stunden.	Gewicht in p. C.	Bemerkungen.
Sommerweizen	50	2,318	3,185	37,427	3,345	44,305	
Sommergerste	50	1,958	2,798	37,797	2,940	50,103	nicht sehr schön.
Hafer	50	2,105	3,352	59,241	3,340	58,669	mit 1 schwimmenden Korn
Sommerroggen	50	1,643	2,428	47,812	2,672	62,625	
Sommerspelz	100	3,672	4,752	29,411	5,015	36,301	

Namen der Samen.	Körnerzahl.	Absolutes Gew.	Absolutes Gew. nach 24 Stunden.	Gewicht in p. C.	Absolutes Gew. nach 48 Stunden.	Gewicht in p. C.	Bemerk
Buchweizen	50	1,471	2,051	39,463	2,105	43,100	
Hirse	150	0,656	0,764	16,463	0,803	22,408	
Mais	25	7,465	9,481	27,006	9,555	27,997	
Emmer m. Hülsen	100	8,902	13,815	55,189	13,980	57,043	
Emmer, enthülst	50	2,106	2,675	27,018	2,937	39,458	
Reps	150	0,699	1,460	108,868	abgenommen		nach 2‹ den ge
Hanf	150	2,792	4,514	61,676	4,700	68,338	
Seekohl ohne Koppen	20	0,688	1,170	70,058	1,195	74,127	
Weisse Zuckerrübe	50	1,146	1,875	63,612	1,959	70,942	
Esparsette	25	0,804	1,110	38,059	1,235	53,607	
Rothe Dickrübe	50	1,445	2,315	67,128	2,703	78,058	
Weisse Herbstrübe	100	0,249	0,305	22,891	0,360	44,578	3 schʼ Kör
Spargelerbse	100	5,490	11,603	111,374	11,909	116,905	
Franz. Wicke	25	6,449	11,775	82,586	11,900	84,524	begin Keim. l
Platterbse	25	4,310	7,975	85,034	8,240	91,183	
Gemeine Bohne	25	9,105	16,255	78,528	abgenommen		
Erbse (*Pisum sativ. hibern.*)	25	3,220	5,970	85,403	6,131	90,372	
Wicke (*Vicia faba*)	16	17,080	26,855	57,230	31,050	81,791	begin Keim. l
Gemeine Gurke	50	1,420	2,020	42,253	2,060	45,070	
Linse	100	3,762	6,490	72,780	6,670	74,641	

Die grösstentheils nicht sehr bedeutende Gewicl nahme von 24 bis 48 Stunden lässt schliessen, das bei 48 Stunden angegebenen Zahlen wohl die grössten sigkeitsmengen angeben, welche überhaupt von der schiedenen Samen aufgenommen werden können.

Mehrere Versuche bei 72 Stunden zeigten be ohne Ausnahme eine Gewichtsabnahme, welche wie der Tabelle ersichtlich bei einigen schon nach 48 Stı eingetreten ist.

II. Analyse einer Seifensiederasche von Demselben.

In Eberbach, einem am Neckar gelegenen Städtchen des badischen Odenwaldes, lagert eine in grossen Massen von Heilbronn eingeführte Seifensiederasche, welche unter dem Namen „Aescherig" als vorzügliches, ja beinahe als einziges Düngmittel von den Odenwälder Bauern mit 50 Kreuzern per Malter bezahlt wird,

Die Asche hat die gewöhnliche schwarzgraue Farbe, ist theilweis schmierig, theils mehr trocken und mit Kohlen und Kalkstückchen untermengt.

Eine damit vorgenommene qualitative Analyse ergab folgende Bestandtheile: Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Thonerde, Eisenoxyd, Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, organische Substanz und einen weder in Wasser noch Salzsäure löslichen Rückstand.

Zur quantitativen Analyse wurde die bei 100° getrocknete Asche mit destillirtem Wasser längere Zeit gekocht und filtrirt.

15,870 Grm. der getrockneten Asche gaben 0,222 Grm. *in Wasser lösliche Bestandtheile*, aus welchen 0,0176 Grm. Chlorsilber, 0,105 Grm. Chloralkalien und 0,0766 Grm. kohlensaure Erden, welche wegen der geringen Menge zusammen bestimmt wurden und wesentlich aus kohlensaurem Kalk mit etwas Bittererde bestanden.

3,750 Grm. der mit kochendem Wasser ausgelaugten und getrockneten Substanz wurden in Salzsäure gelöst und in 3 Theile getheilt, in:

A. Die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum bestimmt ergab 0,0166 Grm. schwefelsauren Baryt.

B. Die Alkalien = 0,010 Grm. Chloralkalien = 0,005 Chlorkalium und 0,006 Grm. Chlornatrium.

C. Eisenoxyd, Kalk, Thonerde, Bittererde, Phosphorsäure und ergab:

0,0226 Grm. $2(MgO + PO_5)$ zur Bestimmung der Phosphorsäure, 0,0146 Grm. Eisenoxyd, 0,0346 Grm. Thonerde, 0,5916 Grm. kohlensauren Kalk, 0,193 Grm. $2(MgO + PO_5)$ zur Bestimmung der Bittererde.

2,625 Grm. der getrockneten Substanz gaben im F senius'schen Apparat 0,595 Kohlensäure.

3,734 Grm. der mit Wasser ausgelaugten und getro neten Substanz gaben 1,179 Grm. in Salzsäure unlösli Bestandtheile, welche beim Glühen einen weiteren Verl an organischer Substanz von 0,192 Grm. erlitten.

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich die Zusa mensetzung in 100 Theilen:

In Wasser lösliche Theile = 1,938 Grm.	
Kali	0,056
Natron	0,648
Chlornatrium	0,151
Kohlensaure Erden	0,724
Kieselsäure u. org. Substanz	0,359
In Salzsäure lösl. Theile = 69,731 Grm.	
Kali	0,188
Natron	0,279
Schwefelsäure	0,456
Phosphorsäure	1,144
Eisenoxyd	2,186
Thonerde	3,075
Kalk	29,511
Bittererde	5,656
Kohlensäure	22,666
Kohle	4,570
In Salzsäure unlöslich = 29,003 Grm.	
	100,672 Grm.

VII.

Notizen.

1) *Analyse verschiedener Rheinweine.*

Man. Saenz Diez (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 3 hat verschiedene Rheinweine auf ihren Gehalt an Alkol Säure, Zucker und festen Bestandtheilen untersucht u folgende Resultate erhalten:

Name des Orts, wo der Wein gewachsen.	Jahrgang.	Spec. Gew.	Alkohol		Zucker.	Rückstand bei 110°.	Asche.	Kaliverbrauch für die Säure.
			Vol.	Gew.				
Forst, Auslese	1852	0,9964	11,2	9,06	0,648	2,495	0,1998	0,511
	1848	0,9957	11,4	9,22	0,630	2,464	0,1329	0,484
	1846	0,9955	11,5	9,30	0,569	2,445	0,1510	0,478
	1844	0,9954	11,6	9,38	0,425	2,415	0,1423	0,476
	1834	0,9953	11,9	9,62	0,296	2,103	0,1307	0,390
Deidesheim	1853	0,9998	11,2	9,06	0,780	3,199	0,1498	0,757
,, Riesling	1853	0,9988	10,9	8,82	0,692	3,241	0,1462	0,779
,, Traminer	1853	0,9997	11,8	9,14	0,678	3,157	0,1658	0,682
,,	1848	0,9973	12,0	9,71	0,532	2,018	0,1281	0,572
,,	1846	0,9953	12,1	9,78	0,113	2,006	0,1408	0,473
Markobrunn, Auslese	1822	0,9963	12,2	9,76	0,243	2,394	0,1946	0,403
Rüdesheim	1848	0,9963	11,4	9,22	0,425	2,450	0,1790	0,519
	1846	0,9957	11,6	9,38	0,386	2,131	0,1495	0,332
Geisenheim	1848	0,9967	11,4	9,22	0,503	2,675	0,1777	0,465
	1842	0,9960	12,2	9,76	0,427	2,265	0,1845	0,403
Gimmelding	1852	0,9920	11,2	9,06	0,635	2,283	0,2056	0,550
	1849	0,9910	12,0	9,70	0,548	2,052	0,1504	0,463
Ruppertsberg	1848	0,9956	11,5	9,30	0,571	2,447	0,1600	0,463
	1834	0,9950	11,6	9,38	0,253	2,346	0,108	0,403
Dürkheim	1852	0,9960	11,4	9,22	0,635	2,131	0,1767	0,553
	1849	0,9956	12,0	9,70	0,576	2,107	0,168	0,530
Hattenheim	1834	0,9960	11,9	9,62	0,272	2,027	0,1558	0,389

Name des Orts, wo der Wein gewachsen.	Jahrgang.	Spec. Gew.	Alkohol		Zucker.	Rückstand bei 110°.	Asche.	Kaliverbrauch für die Säure.
			Vol.	Gew.				
Musbach	1842	0,9967	10,5	8,50	0,526	2,246	0,1240	0,499
Neustadt	1852	0,9986	9,5	7,70	0,635	1,916	0,1177	0,460
Arbleich	1852	0,9960	11,2	9,06	0,674	2,885	0,2289	0,390
Oppenheim	1848	0,9951	11,3	9,34	0,503	2,073	0,1253	0,359
Ungstein	1853	0,9988	11,2	9,06	0,687	2,621	0,1630	0,773
Wachenheim	1852	0,9963	11,4	9,22	0,634	1,928	0,1660	0,573
Laubenheim	1846	0,9974	11,1	8,98	0,426	1,928	0,1660	0,549
Rauenthal	1834	0,9962	12,1	9,78	0,284	2,153	0,202	0,483
Steinberg	1846	0,9955	11,6	9,38	0,352	2,066	0,1518	0,411
Hochheim	1846	0,9963	11,5	9,30	0,437	1,640	0,1800	0,375
Pisport	1848	0,9977	10,8	8,74	0,520	2,226	0,2032	0,583
Scharlachberg	1848	0,9972	10,2	8,26	0,425	2,284	0,169	0,586
Nierstein	1842	0,9952	11,3	8,34	0,408	1,852	0,1273	0,488
Bodenheim	1835	0,9961	11,0	8,90	0,326	2,375	0,1768	0,564
Edenkoben	1850	0,9923	10,2	8,26	0,493	2,053	0,1653	0,549
Johannisberg	1842	0,9917	10,0	8,10	0,416	2,059	0,1200	0,514
Assmannshausen	1848	0,9957	11,2	9,06	0,342	2,510	0,2268	0,440
Oberingelheim	1846	0,9983	11,6	9,38	0,463	2,541	0,2750	0,468

Der Alkoholgehalt wurde nach der Methode von Gay-Lussac bestimmt, die Säuren durch eine Kalilösung von bestimmtem Gehalt neutralisirt, ohne Rücksicht auf ihre Natur zu nehmen. Den Zucker ermittelte man nach Barreswill's Verfahren durch eine Normallösung von weinsaurem Kupferoxyd-Alkali, die mittelst Traubenzucker titrirt war. Um eine Täuschung bei der Zuckerbestimmung zu vermeiden, die durch etwa anwesende, das Kupferoxyd ebenfalls reducirende Substanzen entstehen konnte, zerstörte der Verf. den Zucker in verschiedenen Weinen durch Gährung und prüfte alsdann die übrige Flüssigkeit. Es fand sich dabei, dass erst eine Reduction eintrat, wenn ein grosser Ueberschuss derselben zugegossen wurde. Es hält also der Verf. für diese Weine, welche wenig Rückstand bei 110° hinterlassen, jene Methode für genügend sicher, aber nicht mehr bei Weinen, die 15—18 p. C. Rückstand hinterlassen, wie Malaga und Madeira.

---

2) *Analyse des hornartigen Auswuchses auf der Nase des Rhinoceros.*

Diese Substanz ist nach Man. Saenz Diez (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 303) nicht verschieden von der Haut des Thieres, sie besteht wesentlich aus leimgebendem Gewebe, ist aussen grau, innen gelblich-weiss, fast vollkommen löslich in kochendem Wasser, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte und wird durch Alkohol, wie durch Gerbsäure gefällt.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

				Nach Abzug d. Asche.
C	49,43	49,31	49,29	50,55
H	7,20	7,10	7,28	7,36
N	15,31	15,29	—	15,68
O				26,03
S	—	—	0,37	0,38
Asche	—	—	2,39	

Die Zusammensetzung der organischen Substanz stimmt bis auf den Stickstoffgehalt, der nur halb so gross ist, mit

der des Leims und Chondrins überein, das Verhalten
mit dem des Leims.

---

3) *Aschenanalyse der Ajuga reptans von verschiedenem B*

Der Boden, auf welchem die nachstehend analysi
Exemplare von *Ajuga* gewachsen, ist derselbe, wel
früher bei Analyse der *Erica carn.* und *Calluna vulg.* (
Journ. LX, p. 252) untersucht wurde. Die Pflanzen
Kalkboden wurden Anfangs Juni gesammelt; sie verl
bei 100° 84,29 p. C. Wasser und hinterliessen dann 1(
p. C. Asche. Die vom Thonboden wurden Ende Juni
sammelt, verloren 81,6 p. C. Wasser und gaben 9,456
Asche. Diese enthielt nach Röthe (Ann. d. Chem.
Pharm. XC, 255) in 100 Theilen:

	Auf Kalkboden gewachsen:	Auf Thonboden gewachsen:
K̇	31,709	30,753
Ṅa	—	4,063
Ċa	20,178	13,268
Ṁg	9,099	4,592
F̶e	2,373	1,433
ṀnM̶n	Spur	1,935
P̈	4,648	4,659
S̈	3,086	3,109
KCl	4,288	—
NaCl	2,263	2,351
S̈i	7,317	18,351
C̈	11,513	11,166
Kohle u. Sand	3,461	4,301
	99,935	99,981

---

4) *Verhalten des Jodmethyls gegen Aldehydammoniak.*

Wird eine alkoholische Lösung von Aldehydammo
mit überschüssigem Jodmethyl vermischt, so scheiden
nach einigen Stunden Krystalle ab und die Flüssig

färbt sich immer dunkler. Die Krystalle sind nach Man. Saenz Diez (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 301) farblos, in Wasser löslich und entwickeln mit Kali erhitzt Ammoniak. Silbersalz fällt aus ihnen Jodsilber; auf Platinblech erhitzt zersetzen sie sich unter Abscheidung von Kohle. Die Analyse ergab in 100 Th. folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.
C	18,627	19,24
H	5,443	5,34
J	68,269	67,94

Daraus berechnet sich die Formel

$$C_6H_{10}NJ = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N + HJ$$

d. h. Jodwasserstoff-Trimethylamin.

Die braune Flüssigkeit, aus welcher sich die Krystalle der vorigen Verbindung abgeschieden hatten, lieferte bei der Destillation Jodmethyl, Alkohol und Aldehyd, zurück blieb ein brauner nicht näher untersuchter Syrup.

Darnach wirkt also das Jodmethyl nur auf das Ammoniak, nicht auf Aldehyd ein.

---

5) *Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Körpern.*

In stickstofffreien Verbindungen sucht E. H. v. Baumhauer (Ann. d. Chem. u, Pharm. XC, 228) den Sauerstoff auf folgende Art zu bestimmen:

Die Substanz wird wie gewöhnlich in Röhren mit Kupferoxyd verbrannt und Wasser und Kohlensäure aufgefangen. Die Verbrennungsröhre aber steht an beiden Enden mit calibrirten Glasröhren in Verbindung, von welchen die eine mit Sauerstoff gefüllt ist. Nach beendigter Verbrennung leitet man dieses Sauerstoffgas durch das glühende Rohr, um das reducirte Kupfer wieder zu oxydiren, und liest nach der Abkühlung den Gasstand in beiden calibrirten Röhren mit den nöthigen Correctionen ab und sieht, wie viel Sauerstoff verbraucht ist. Die verschwundene Menge ist gleich der, welche nebst der in der

organischen Substanz enthaltenen den Kohlen- und Wasserstoff der letzteren zu Kohlensäure und Wasser oxydirte und somit lässt sich durch Berechnung aus der erhaltenen Kohlensäure- und Wassermenge leicht der in der organischen Substanz ursprünglich vorhandene Sauerstoff finden.

Der Verf. hat seine Methode an der Verbrennung von Oxalsäure und oxalsaurem Baryt geprüft und sehr genau mit der Theorie übereinstimmende Resultate erhalten.

---

6) *Hippursäure in den Hautschuppen bei Ichthyose.*

In einem Fall jener seltenen Krankheit erhielt J. Schlossberger (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, pag. 378) eine Menge Hautkrusten, die mit Ueberschuss von 80 procentigem Weingeist 14 Tage digerirt, eine gelbe Tinctur lieferten, welche beim langsamen Verdampfen Cholesterinkrystalle und darnach keulenförmige Krystalle an der Glaswand absetzte. Die Krystalle hatten mikroskopisch die Form, welche Robin und Verdeil dem hippursauren Kalk beilegen, sie wiesen sich aber als reine Hippursäure aus, wenigstens nach den qualitativen Proben, die der Vf. damit anstellte. Sie waren in kaltem Wasser und Aether schwer, in heissem Wasser und Alkohol leichter löslich, in Mineralsäuren blieben sie unverändert, in Kali lösten sie sich. Beim Erhitzen im Kölbchen schmolzen sie zu einem gelben Oel, entwickelten dann weisse Dämpfe und später Blausäuregeruch, die rückständige blasige Kohle verbrannte auf Platinblech völlig. Ihre wässrige Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak einen weissen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag.

Bisher war die Hippursäure nur im Harn und Blut aufgefunden.

---

7) *Vortheilhafte Darstellung des Bleisuperoxyds.*

Man fällt nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, p. 383) eine Lösung von 4 Th. krystallisirtem essigsauren

Bleioxyd mit etwas mehr als 3 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron und leitet in die breiartige Masse so lange Chlor, bis alles kohlensaure Blei in Superoxyd verwandelt ist. Das ausgewaschene Superoxyd beträgt alsdann $2^1/_2$ Th., es ist rein und wird in schwefligsaurem Gas sogleich weiss und darnach glühend.

---

8) *Ueber Cuminalkohol.*

Die von Limpricht und List angedeutete Zusammensetzung des Cuminols (dies. Journ. LXII, p. 206) hat sich bestätigt, denn Kraut fand (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, p. 384), dass durch alkoholische Kalilösung das Cuminol gerade auf in Cuminsäure und eine ölartige Flüssigkeit zerfällt, die bei 245° siedet und aus $C_{20}H_{14}O_2$ besteht, demnach als Alkohol der Cuminsäure betrachtet werden kann.

---

9) *Ueber die chemische Beschaffenheit der Gehirnsubstanz.*

Die Analyse der Aschen von Gehirn gaben Schlossberger (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, pag. 381) folgende Resultate:

I. Das Gehirn eines 74-jährigen Weibes enthielt:

A. In der Rindensubstanz

	a. der rechten		b. der linken	
		Hemisphäre.		
Wasser	87,55	87,68 p.C.	88,26	88,57
Aetherextract	4,01	3,99 „	4,21	3,76

B. Im Balken.

Wasser	73,50	74,33
Aetherextract	12,71	12,21

Demnach findet im Gehirn der Greise Abnahme der in Aether löslichen Stoffe und Zunahme an Wasser statt.

II. Die von Lassaigne pathologisch beobachtete alkalische Reaction der Asche der grauen Rindensubstanz und die saure der Asche der weissen Substanz (des Balkens)

findet sich auch im normalen Gehirn. Man muss daher bei Analysen künftig stets die gesonderten Theile des Gehirns in Arbeit nehmen.

Die graue Substanz lässt sich in Sauerstoff leicht, die weisse nur sehr schwer zu reiner Asche brennen. Die gesammte Menge der Aschenbestandtheile ist wegen der zu grossen Hitze, die erforderlich ist, wahrscheinlich zu gering gefunden, da wohl sich manche Bestandtheile verflüchtigen.

In 100 Th. frischen Gehirns wurden gefunden:

a. in der grauen Substanz des Kalbes	1,00	Asche.
„ „ „ „ eines 74-jähr. Weibes (ganz weiss.)	1,16	„
b. im Balken des Kalbes	1,82	Asche.
„ „ des 74-jähr. Weibes (schwarzgrau.)	1,72	„

In diesen Fällen war mehre Stunden im Platintiegel unter Zuleitung von Sauerstoff geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet, wieder geglüht und diese Operation mehrmals wiederholt. Die so nahezu weisse Asche des menschlichen *Corpus callosum* wog 1,53 p. C.

---

10) *Ueber Schwefelkies und Speerkies.*

Die dimorphen Varietäten des Zweifach-Schwefeleisens, der Speerkies und Schwefelkies, sind bekanntlich in Farbe und spec. Gewicht verschieden, und diese Verschiedenheit scheint mit den ungleichen Dichtigkeiten der beiden allotropischen Modificationen des Schwefels in Zusammenhang zu stehen. Denn es verhält sich das spec. Gewicht des Schwefelkieses (5) zu dem des Speerkieses (4,74) wie das des rhombenoktaëdrischen Schwefels (2,066) zu dem des prismatischen (1,962).

Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 256) hat nun versucht, durch Erwärmen bis nahe an 400° Krystalle beider Mineralien in einander umzuwandeln, aber der Versuch gelang nicht. Ueber 400° erhitzt ging Schwefel weg.

11) *Analyse der Mineralquellen von St. Moritz im Ober-Engadin.*

Die schon von Paracelsus gerühmte Sauerquelle und eine kleinere bisher unbenutzte entspringen S.-W. vom Dorfe St. Moritz am Fuss des Berninagebirges, 1769 Meter über der Meeresfläche. Da die älteren Analysen der grossen Quelle von Morell, Capeller und Balard nach weniger bewährten Methoden angestellt sind, so haben Planta und A. Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 316) eine neue Prüfung vorgenommen, deren Resultate mit denen der früheren Beobachter zusammengestellt werden sollen.

Die Untersuchungen wurden an der Quelle vom 7—9 Juli 1853 ausgeführt.

Temperatur der alten grössern Quelle constant $4^1/_2{}^0$ R.
„ „ kleinern neuen „ „ $3^1/_2{}^0$ R.
(Lufttemperatur zwischen 8—14° R.)

Capeller fand die Temper. der alten Quelle $= 4^1/_2{}^0$ R. bei 7° R. Lufttemperatur.

Wassermenge der grossen Quelle 22000 C. C. in 1 Minute.
„ „ kleinen „ 2750 „ „ „ „
Spec. Gew. der grossen Quelle = 1002,15.
„ „ „ kleinen „ = 1002,39.

Die beiden Quellen reagiren nach dem Kochen alkalisch, enthalten ausser den früher bekannten Bestandtheilen noch Kali, Mangan und Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff war im frischen Wasser nicht zu entdecken. Jod liess sich in 12 Litern durch Stärke und rauchende Salpetersäure nachweisen (nicht durch Chlor), Brom durch Aether und Chlorwasserstoff. Baryt, Strontian und Lithion waren nicht anwesend. Im Ocher fanden sich Kupfer und Arsen.

Bei der quantitativen Analyse wurden die Alkalien, nachdem das Wasser mit Chlorbaryum und Barytwasser gekocht war, von der Kieselerde durch Salzsäure, von der Magnesia durch Quecksilberoxyd geschieden, das kohlensaure Natron in Chlornatrium verwandelt und aus dem Chlorsilber berechnet. Das Eisen wurde in weinsaurer Lösung nebst Mangan von phosphorsaurer Thonerde durch Schwefelammonium getrennt und vom Mangan durch koh-

lensauren Baryt. Die Phosphorsäure wurde aus der
sauren Lösung durch Talkerde gefällt, die Thonerd
der Asche des Filtrats bestimmt.

Die Kohlensäure wurde in einer gemessenen M
Wasser durch ammoniakalisches Chlorcalcium nied
schlagen und die Gase bestimmte man durch Absor
mittelst Kali ($\ddot{C}$) und Phosphor (O).

In **1000** Th. Wassers sind enthalten, die kohlensa
Salze als einfach kohlensaure berechnet:

	Kleine Q.	Grosse Q.	Balard i. d. grossen Quelle.		Capeller u. Ka in 7680 Gran der gr Quelle.
$\dot{Ca}\ddot{C}$	0,8911	0,7264	0,804		2,90 Gran.
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,1583	0,1254	0,043		2,40
$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,0329	0,0237	0,162		0,32
$\dot{Mn}\ddot{C}$	0,0043	0,0041	—		—
$\dot{Na}\ddot{C}$	0,2074	0,1904	0,136		—
NaCl	0,0404	0,0389	0,075		1,25
$\dot{Na}\dddot{S}$	0,3481	0,2723	0,323		2,43
$\dot{K}\dddot{S}$	0,0205	0,0164	—	$\dot{Ca}\dddot{S}$	0,30
$\dddot{Si}$	0,0495	0,0381	0,070	CaCl	0,02
$\overset{..}{\underset{..}{P}}$	0,0006	0,0004	—	MgCl	0,08
$\dddot{Al}$	0,0004	0,0003	0,021	Extractivst.	0,01
Brom, Jod, Fluor Spuren		$\dot{Ca}\dddot{S}$	0,011		
		Org. Materie	0,028		

		C. C. i. Liter*)		C. C. i. L
Gase: freie und halb freie $\ddot{C}$	3,0972	1964,9	3,0233	1925,
Wirklich freie $\ddot{C}$	2,5220	1599,9	2,5484	1622,

	Analyse der im Wasser aufsteigenden Gasblasen. In 1000 Th.	In 100 Th.	des im Wasser gelösten Gases. C. C. in 1 Liter Wasser bei 0° u. 760	bei Quellente u. 615,2 Mm
$\ddot{C}$	980,25	99,65	1287,1	1622,6
N	17,17	0,27	3,72	4,5
O	2,58	0,08	1,05	1,27

---

*) Bei der Quellentemperatur und 615,2 Mm. Barom. (mit
Barometerstand von St. Moritz).

12) *Notiz zur Geschichte des Paraffins.*

Vom Freiherrn v. Reichenbach.

Es ist jetzt beiläufig ein Vierteljahrhundert her, dass ich in der Naturforscher-Versammlung zu Hamburg im Jahre 1830 das Paraffin vorgelegt und den Weg, es darzustellen, in Schweigger's Journal für Chemie bekannt gemacht habe. Seit dieser Zeit ist ausser einigen Analysen von Ettling, Lewy u. A. wenig mehr damit geschehen. Die sehr schätzbaren Beschaffenheiten dieser Substanz, vermöge deren es in concentrirten Säuren eben so wie mit Kalium und mit Alkalien Siedhitze aushält, ohne zersetzt zu werden, seine reine weisse Flamme beim Verbrennen ohne Russ, seine schöne weisse Durchscheinenheit, seine Schlüpfrigkeit ohne fettig abzuschmutzen, sind alles Vorzüge und Empfehlungen zu vielseitiger gewerblicher Anwendung, worauf ich gleich im Anfange aufmerksam zu machen gesucht habe, ohne jedoch einigen praktischen Erfolg damit in der Gewerbswelt erzielt zu haben. Das Hinderniss bestand in der geringen Menge, welche die trockene Destillation des Holzes lieferte; ich zeigte die Bereitungsweise aus Pflanzenölen, aus Thierstoffen, endlich aus der Verkohlung von Steinkohlen, aber immer war die Ausbeute nur gering, und darum für fabrikmässige Erzeugung weder lohnend noch einladend. So blieb das Paraffin bis zur Stunde ein schönes Item in den Präparatensammlungen der Chemiker, über deren wissenschaftliche Ateliers es aber nicht hinauskam.

Zu meinem Vergnügen höre ich nun, dass in England, wo der Gewerbfleiss immer zuerst den Dingen ihre Nutzseite abzugewinnen weiss, eine grosse Fabrik von Paraffin entstanden sei, und zwar schon seit 1850 in den Händen eines Herrn Young. Diesem einsichtsvollen Chemiker gelang es, ein Verfahren auszumitteln, aus Steinkohlen das Paraffin in verhältnissmässig grosser Menge zu erzeugen, nämlich 13 Pfund aus einer Tonne Cannelkohle. Dies ist eine Entdeckung, die das Paraffin nunmehr zu einem Gegenstande lukrativer Darstellung macht, und dies

um so mehr, als dabei noch eine bedeutende Menge, nämlich 30 Gallonen eines schlüpfrigen, mit Paraffin gesättigten Oeles gewonnen wird, das als Axenschmiere jedes andere Fett an Vorzüglichkeit übertreffen und deshalb schon einen so weit verbreiteten Verbrauch gefunden haben soll, dass die Young'sche Fabrik von letzterem wöchentlich an 8000 Gallonen bereits absetzt. Den sprechendsten Beweis von der vortheilhaften Anwendung dieser Erzeugnisse giebt wohl die Rivalität, die sich bereits um den neuen Fabrikationszweig erhoben hat und die sich in einem Processe ausspricht, welchen einige spätere Concurrenten Herrn Young in Absicht auf Neuheit und Patentirungsfähigkeit des Gegenstandes seiner Unternehmung angehängt haben. Allerdings kommt die erste Auffindung des Paraffins mir zu und ich habe sie öffentlich mitgetheilt. Allein dem Herrn Young kommt unstreitig das Verdienst einer zweiten Entdeckung zu, das nämlich, ein Verfahren ausgemittelt zu haben, das Paraffin aus Steinkohlen in einer verhältnissmässig *grossen*, seine Bereitung lohnenden Menge zu erzeugen, was ich nicht erreicht habe. Ich wünsche, dass es Herrn Young gelingen möge, das gerichtliche Tribunal von der Priorität einer praktischen Entdeckung zu überzeugen, die ihm gebührt, die in meiner rein wissenschaftlich gehaltenen Arbeit nicht enthalten war und die ich auch auf keine Weise in Anspruch nehmen kann. Möge er die Früchte seiner Erfindsamkeit und seines Fleisses geniessen, die er verdient und die ihm mit Recht niemand streitig machen kann.

Literatur.

Phytochemie von Friedrich Rochleder, Med. Dr. u. Prof. Leipzig. Verlag von W. Engelmann. 1854. 8. 370 S.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Herausgegeben von Justus Liebig und Hermann Kopp. Für 1853. Zweites (Schluss-) Heft. Ausgegeben am 31. August 1854. Giessen. J. Ricker'sche Buchhandlung. 1854.

VIII.
Untersuchungen aus dem Gebiete der organischen Chemie.

Von

August Cahours.

(Compt. rend. XXXIX, p. 254.)

Bei der Destillation des Ricinusöls mit concentrirter Kalilauge erhielt Bouis einen Alkohol, der zu der Caprylsäure in demselben Verhältniss steht, wie gewöhnlicher Alkohol zur Essigsäure, oder Methylalkohol zur Ameisensäure.

Auch hat Bouis mit diesem neuen Produkt eine Anzahl Verbindungen dargestellt, welche den von gewöhnlichem Alkohol abgeleiteten, zusammengesetzten Aethern entsprechen. Nun haben die Untersuchungen von Wurtz gezeigt, dass jedem Alkohol ein vom Ammoniak derivirendes flüchtiges Alkali entspricht, nämlich:

d. Methylalkohol	$C_2H_4O_2$	entspr. d.	Methyliak	C_2H_5N,
d. gewöhnl. Alkohol	$C_4H_6O_2$	„ „	Aethyliak	C_4H_7N,
d. Propionalkohol	$C_6H_8O_2$	„ „	Propyliak	C_6H_9N,
d. Buttersäurealkohol	$C_8H_{10}O_2$	„ „	Butyriak	$C_8H_{11}N$,
d. Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	„ „	Amyliak	$C_{10}H_{13}N$.

Demnach würde dem Alkohol von Bouis, $C_{16}H_{18}O_2$, das Capryliak $C_{18}H_{19}N$ entsprechen.

Der Versuch bestätigte meine Vermuthung vollständig. Als ich Jodcapryl mit einer Lösung von Ammoniakgas in starkem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren erhitzte, erhielt ich eine in grossen Tafeln krystallisirende Verbindung, die in Wasser, besonders in heissem, sehr leicht löslich ist. Bei Zersetzung der Lösung durch Kali schied sich eine ölige Substanz ab, welche entschieden basische Eigenschaften besass. Die Eigenschaften der über Kalistücken getrockneten, durch Destillation gereinigten Substanz waren folgende:

Sie ist eine klare, farblose Flüssigkeit, und besitzt einen ammoniakalischen Geruch, welcher an den der Champignon's erinnert. Das Oel ist leichter als Wasser und siedet bei 172 bis 175°. Die Analyse und die Bestimmung der Dampfdichte führten zu der Formel:

$$C_{16}H_{19}N \text{ (4 Vol.)}$$

Diese Substanz löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure, mit welcher sie eine deliquescirende, in grossen, perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirende Verbindung eingeht.

In der concentrirten Lösung dieses Salzes bringt Platinchlorid einen reichlichen, gelben, krystallinischen Niederschlag hervor, welcher sich leicht in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in schönen goldgelben, glänzenden Lamellen, ähnlich denen des Jodbleis, krystallisirt.

Schwefelsäure und Salpetersäure liefern ebenfalls krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Verbindungen.

In Berührung mit Benzoyl- und Cumylchlorür erhitzt sich dieser Körper und giebt Verbindungen, die dem Benzamid und Cuminamid entsprechen.

Diese neue Base, die wir Capryliak nennen, besitzt also mit dem Methyliak, Aethyliak etc. vollständige Analogie.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf dieselbe erhält man, wie aus den analogen Verbindungen, Imidbasen und Nitrilbasen.

Ich habe das Capryliak und einige seiner Verbindungen analysirt und bin zu folgenden Formeln geführt worden:

$C_{16}H_{19}N$	Capryliak.
$C_{16}H_{19}N, ClH$	Chlorwasserstoffs. Capryliak.
$C_{16}H_{19}N, ClH, PtCl_2$	Platindoppelsalz.
$C_{16}H_{19}N, JH$	Jodwasserstoffs. Capryliak.
$C_{16}H_{19}N, SO_3, HO$	Schwefelsaures Capryliak.
$C_{16}\left.\begin{matrix}H_{18}N\\C_4H_5\end{matrix}\right\} JH$	Jodwasserstoffsaures Aethyl-Capryliak.

Nach Gerhardt's Untersuchungen*) wird die Constitution des Gaultheriaöls ausgedrückt durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

oder wenn man von Gerhardt's Aequivalentenverdoppelung absieht, durch:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(C_2H_3)O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

Diese Verbindung derivirt von dem Typus Wasser, dessen zweites Molekül Wasserstoff, wie Gerhardt gezeigt hat, durch ein Molekül Benzoyl, Cumyl, Succinyl etc. vertreten werden kann. Hieraus liess sich schliessen, dass sich dieses Molekül Wasserstoff auch durch ein Molekül Methyl, Aethyl und Amyl ersetzen lasse, und in der That gelingt dies, wenn man Jodmethyl, Jodäthyl oder Jodamyl in zugeschmolzenen Röhren der Einwirkung methylsalicylsauren Kali's unterwirft. Ich erhielt so völlig neutrale Produkte, die mit Kali keine Verbindungen mehr eingehen, sondern durch diese Base bei Gegenwart von Wasser zersetzt werden, indem sich wieder Salicylsäure bildet. Diese neuen Verbindungen lassen sich auf folgende Weise formuliren:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(C_2H_3)O_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_4(C_2H_3)O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(C_2H_3)O_4 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$$

Dieselben geben mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure bestimmte, krystallisirende Verbindungen.

Das erste dieser Produkte siedet bei 248°, das zweite bei 262°, das dritte über 300°.

Wendet man statt des methylsalicylsauren Kalis das entsprechende äthylsalicylsaure Salz an, so erhält man analoge Verbindungen.

Die eigentlichen Aetherarten der Salicylsäure, das salicylsaure Methyloxyd, Aethyloxyd und Amyloxyd,

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O$$

sind also noch zu entdecken.

---

*) Dies. Journ. LXI, p. 89. S. auch dies. Journ. LXII, p. 478.

Lässt man Acetylchlorür auf Phenylhydrat reagiren, so erhält man ein flüssiges, ohne Zersetzung flüchtiges, sehr beständiges Produkt, welches unter Einwirkung von Kali bei hoher Temperatur wieder Phenylhydrat und Essigsäure liefert.

Die Chlorüre von Amanthyl, Capryl und Pelargyl geben analoge Resultate. Diese Reactionen können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$C_{12}H_6O_2 + C_4\,H_3\,ClO_2 = ClH + C_{16}H_8\,O_4.$$
$$C_{12}H_6O_2 + C_{14}H_{13}ClO_2 = ClH + C_{26}H_{18}O_4.$$
$$C_{12}H_6O_2 + C_{16}H_{15}ClO_2 = ClH + C_{28}H_{20}O_4.$$
$$C_{12}H_6O_2 + C_{18}H_{17}ClO_2 = ClH + C_{30}H_{22}O_4.$$

IX.

Ueber den Butylalkohol.

Von

Ad. Wurtz.

(Compt. rend. XXXIX, p. 335.)

Der Butylalkohol wird in der Wärme durch Zinkchlorür zersetzt; es entweichen Buten (Faraday's Gas) C_8H_8 und flüssige Kohlenwasserstoffe nC_8H_8; unabhängig von diesen Produkten bilden sich noch andere Kohlenwasserstoffe. Das Buten ist mit einem sehr kohlenstoffreichen Gas gemischt, welches nicht wie jenes von rauchender Schwefelsäure absorbirt wird. Dies Gas brennt mit russender Flamme, löst sich vollständig in Alkohol und wird in einer Kältemischung leicht zu einer sehr beweglichen Flüssigkeit condensirt, die bei gewöhnlicher Temperatur schnell verdunstet. Das Gas ist *Butylhydrür*

$$C_8H_{10} = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\} \text{ entsprechend dem Sumpfgas } \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$$

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche sich neben den genannten Gasen bilden, sind ein Gemenge von C_nH_n

und CnHn—2; ihr Siedepunkt variirt zwischen 100 und 300°. Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, dass die zwischen 240 und 280° destillirenden Produkte weniger Wasserstoff enthalten, als der Formel CnHn entspricht.

Sonach wird die Reaction des Zinkchlorürs auf Butylalkohol durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$nC_8H_{10}O_2 = nH_2O_2 + nC_8H_8;$$
$$nC_8H_{10}O_2 = nH_2O_2 + C_8H_{10} + [(n-1)(C_8H_8) - H_2]$$

Der Butyläther $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\} O_2$ bildet sich bei Einwirkung von Jodbutyl auf Kaliumbutylalkohol. Diese Reaction, welche in die Classe der neuerdings von Williamson beschriebenen gehört, ist nicht die einzige, die zwischen diesen beiden Verbindungen vor sich geht. Bringt man Jodbutyl zu einer sehr concentrirten, heissen Lösung von Kaliumbutylalkohol, so entweicht Buten, und es bildet sich Butylalkohol nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\} O_2 + C_6H_9J = C_8H_8 + \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\} O_2 + KJ.$$

Um die zusammengesetzten Aetherarten des Butylalkohols zu erhalten, musste ich besondere Methoden anwenden, und da die Darstellung dieses Alkohols sehr schwierig ist, konnte ich zu den Bereitungen der Aetherarten immer nur geringe Mengen anwenden. Mittelst eines einzigen Aethers, des Jodbutyls, habe ich eine grosse Anzahl zusammengesetzter Aether dargestellt.

Das Jodbutyl ist leicht zu erhalten und leicht zu reinigen. Bei Einwirkung auf trockne Silbersalze verwandelt es die Säuren derselben in Folge doppelter Zersetzung in den entsprechenden Aether. Bei diesen Reactionen verhält sich das Jodbutyl genau wie Jodkalium, worin sich eine neue Analogie der organischen Gruppen CnHn+1 ausspricht.

Das Carbonat des Butyls wurde durch Einwirkung des Jodürs auf kohlensaures Silberoxyd erhalten. Die Reaction wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen und ging bei 100° vor sich. Der Inhalt der Röhre wurde destillirt und somit das Carbonat des Butyls erhalten:

$$C_{18}H_{18}O_6 = \left.\begin{matrix} CO \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\} O_2 \left.\begin{matrix} CO \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_2O_2 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}$$

[illegible] bildet eine farblose Flüssigkeit, die leicht[illegible] als Wasser ist, einen sehr angenehmen Geruch besitzt und [illegible] 190° siedet.

Das Jodbutyl reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf gepulvertes salpetersaures Silber; das Gemisch erhitzt sich, wenn man nicht so stark abkühlt, dass rothe Dämpfe entweichen, und das *Nitrat des Butyls* im Augenblicke seiner Entstehung wieder zersetzt wird. Ich erhielt es, indem ich mit kleinen Mengen operirte, und dem salpetersauren Silber etwas festen Harnstoff zusetzte, um die Zersetzung des Butylnitrats durch die Destillation des Gemisches zu verhindern.

Dieser Aether ist vollkommen neutral, besitzt einen Anfangs süssen, dann pikanten Geschmack, und siedet bei ungefähr 130°.

Alkoholische Kalilösung zersetzt ihn in salpetersaures Kali und Butylalkohol. Seine Formel ist

$$C_8H_9NO_6 = \left.\begin{matrix} NO_4 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Der [illegible] *Butyläther* wurde wie die vorhergehenden [illegible] durch doppelte Zersetzung von essigsaurem [illegible] mit Jodbutyl erhalten. Er bildet eine ätherische [illegible] von sehr angenehmem Geruch. Seine Dichte [illegible]

[illegible] mit demselben essigsaures Kali und Butyl[illegible] Ich habe den so regenerirten Alkohol analysirt. [illegible] des Aethers ist:

$$C_{12}H_{12}O_4 = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\} O_2.$$

[illegible] dass die hier eingeschlagene Methode der [illegible] in vielen Fällen benutzt werden kann, in [illegible] Methoden nicht anwendbar sind.

[illegible] gebe ich die Nomenklatur und die Zu[illegible] der zur Butylreihe gehörenden Verbin[illegible] beschrieben worden sind.

$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}$ Butylalkohol.

$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$ Butyl (*butylium*).

C_8H_8 Buten (Faraday's Gas).

$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}$ Hydrür des Butyls (entspr. dem Sumpfgas).

$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorbutyl (chlorwasserstoffs. Butyläther).

$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\Br\end{matrix}\right\}$ Brombutyl (bromwasserstoffs. Butyläther).

$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\J\end{matrix}\right\}$ Jodbutyl (jodwasserstoffs. Butyläther).

$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\} O_2$ Butyläther.

$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2$ Butyläthyläther ((*butylate d'éthylium*).

$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_2O_2\\C_8H_9\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}$ Carbonat des Butyls (kohlens. Butyläther) (*éther butylcarbonique*).

$\left.\begin{matrix}NO_4\\C_8H_9\end{matrix}\right\} O_2$ Nitrat des Butyls (salpeters. Butyläther).

$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_8H_9\end{matrix}\right\} O_2$ Acetat „ „ (essigsaurer „).

$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_8H_9\end{matrix}\right\} O_2$ Formiat d. „ (ameisens. „).

$S_2\left\{\begin{matrix}C_8H_9\\Ba\end{matrix}\right\} O_8$ Butylschwefelsaurer Baryt.

$S_2\left\{\begin{matrix}C_8H_9\\K\end{matrix}\right\} O_8$ Butylschwefelsaures Kali.

$S_2\left\{\begin{matrix}C_8H_9\\Ca\end{matrix}\right\} O_8$ Butylschwefelsaurer Kalk.

$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\\H\end{matrix}\right\} N$ Butyliak.

$C_8H_{11}N,ClH$ Chlorwasserstoffs. Butyliak.

$C_8H_{11}NClH,PtCl_2$ Butyliakplatinchlorid.

$2(C_8H_{11}N,ClH),AuCl_3$ Butyliakgoldchlorid.

Zu diesen Verbindungen sind noch folgende hinzuzufügen, welche Humann in meinem Laboratorium vor Kurzem dargestellt hat:

Das Butylmercaptan $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\ H\end{matrix}\right\} S_2.$

Das Butylurethan $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\} NH\\ \left.\begin{matrix}CO\\ C_8H_9\end{matrix}\right\} O_2\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C_2O_2\end{matrix}\right\} NH\\ C_8H_9\} O_2\end{matrix}$

X.

Ueber die Darstellung einiger Aether.

Von

Philipp de Clermont.

(*Compt. rend. XXXIX, 338.*)

Ich habe, durch Wurtz veranlasst, das Verhalten des Jodäthyls zu verschiedenen Silbersalzen untersucht, und dabei folgende Resultate erhalten.

Bringt man reines, wasserfreies Jodäthyl mit vollkommen trocknem pyrophosphorsauren Silber in Berührung, so erhitzt sich das Gemisch, bräunt sich und wird compact. Die Substanzen sind zur Vollendung der Reaction im Wasserbade in einer zugeschmolzenen Versuchsröhre zu erhitzen. Es ist ein Ueberschuss des Silbersalzes anzuwenden, da sich sonst das Jodäthyl zersetzt und nur eine mit Jod imprägnirte Masse erhalten wird, die schwer zu entfernen ist. Nach beendigter Reaction wird die Masse mit Aether behandelt und das Jodsilber abfiltrirt. Wird darauf der Aether abdestillirt, so erhält man eine harzige Flüssigkeit, in die man bei ungefähr 130° einen Strom trockner Luft leitet. Endlich erhitzt man zur Entfernung der letzten Spuren von Aether und Jodäthyl in der Leere bis 140°. Die Analyse des so erhaltenen pyrophosphorsauren Aethers gab folgende Zahlen:

I. 0,369 Grm. Substanz gaben 0,233 Grm. Wasser und 0,4[illegible] Grm. Kohlensäure.

Grm. Substanz gaben 0,810 Grm. phosphor-
..sia.

..ntsprechen in Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	33,7	33,0
Wasserstoff	6,7	6,9
Phosphorsäure	49,3	49,1

Die Zahlen führen zu der Formel:

$$(2C_4H_5O)PO_5.$$

Die Reaction, welche bei der Bildung des pyrophosphorsauren Aethers Statt hat, ist eine einfache doppelte Zersetzung und wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$PO_5, 2AgO + 2C_4H_5J = 2AgJ + PO_5, 2C_4H_5O.$$

Der pyrophosphorsaure Aether ist eine harzige Flüssigkeit von brennendem Geschmack und eigenthümlichem Geruch; löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und wird an feuchter Luft schnell sauer. Eine kleine Menge desselben absorbirte, als sie einige Tage der Luft ausgesetzt wurde, gegen 14 p. C. Wasser.

Derselbe löst etwas Jodsilber auf, welches sich nach längerer Zeit in kleinen Krystallen ausscheidet. Durch Kali wird er zersetzt und bildet Säure; es entsteht ein deliquescirendes, krystallinisches Salz, welches wahrscheinlich äthylphosphorsaures Kali, $PO_5, 2C_4H_5O, KO$, ist. Seine Dichte ist 1,172 bei 17°. Er brennt mit weisslicher Flamme unter Verbreitung weisser Dämpfe.

Dieser Aether ist zuerst von Moschnine im Laboratorium von Wurtz erhalten worden.

Jodäthyl reagirt eben so auf das phosphorsaure Silberoxyd mit 3 Aeq. Basis. Die Reaction ist in der Kälte schwach, geht aber beim Erhitzen im Sandbade vollständig vor sich. Das Gemisch wird mit Aether behandelt, den man darauf abdestillirt Die Flüssigkeit, welche man erhält, wird im Oelbade bis 160° erhitzt, bei welcher Temperatur sie noch nicht siedet. Man destillirt sie darauf in der Leere und fängt den bis 140° übergehenden Theil auf, welcher aus phosphorsaurem Aether besteht. Der nicht

Das Butylmercaptan $\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \end{matrix}\right\} S_2$.

Das Butylurethan $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} NH \\ \left.\begin{matrix} CO \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right\} =$

X.

Ueber die Darstellung ei

Von

Philipp de Clerm

(*Compt. rend. XXXI.*

Ich habe, durch Wurtz veran
Jodäthyls zu verschiedenen Silbe
dabei folgende Resultate erhalten

Bringt man reines, wasse
kommen trocknem pyrophosphor
so erhitzt sich das Gemisch, br
Die Substanzen sind zur Vollen
serbade in einer zugeschmolz
hitzen. Es ist ein Ueberschi
wenden, da sich sonst das Jo
mit Jod imprägnirte Masse e
entfernen ist. Nach beendi
mit Aether behandelt und
darauf der Aether abdestilli
Flüssigkeit, in die man
trockner Luft leitet. Endli
der letzten Spuren von A
bis 140°. Die Analyse d
sauren Aethers gab folg

I. 0,369 Grm. Subst
0,400 Grm. Kohlensäure

II. 1,046 Grm. Substanz gaben 0,810 Grm. phosphorsaure Magnesia.

Dem entsprechen in Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	33,7	33,0
Wasserstoff	6,7	6,9
Phosphorsäure	49,3	49,1

Die Zahlen führen zu der Formel:

$$(2C_4H_5O)PO_5.$$

Die Reaction, welche bei der Bildung des pyrophosphorsauren Aethers Statt hat, ist eine einfache doppelte Zersetzung und wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$PO_5, 2AgO + 2C_4H_5J = 2AgJ + PO_5, 2C_4H_5O.$$

Der pyrophosphorsaure Aether ist eine harzige Flüssigkeit von brennendem Geschmack und eigenthümlichem Geruch; löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und wird an feuchter Luft schnell sauer. Eine kleine Menge desselben absorbirte, als sie einige Tage der Luft ausgesetzt wurde, gegen 14 p. C. Wasser.

Derselbe löst etwas Jodsilber auf, welches sich nach längerer Zeit in kleinen Krystallen ausscheidet. Durch Kali wird er zersetzt und bildet Säure; es entsteht ein deliquescirendes, krystallinisches Salz, welches wahrscheinlich äthylphosphorsaures Kali, $PO_5, 2C_4H_5O, KO$, ist. Seine Dichte ist 1,172 bei 17°. Er brennt mit weisslicher Flamme unter Verbreitung weisser Dämpfe.

Dieser Aether ist zuerst von Moschnine im Laboratorium von Wurtz erhalten worden.

Jodäthyl reagirt eben so auf das phosphorsaure Silberoxyd mit 3 Aeq. Basis. Die Reaction ist in der Kälte schwach, geht aber beim Erhitzen im Sandbade vollständig vor sich. Das Gemisch wird mit Aether behandelt, den man darauf abdestillirt Die Flüssigkeit, welche man erhält, wird im Oelbade bis 160° erhitzt, bei welcher Temperatur sie noch nicht siedet. Man destillirt sie darauf in der Leere und fängt den bis 140° übergehenden Theil auf, welcher aus phosphorsaurem Aether besteht. Der nicht

flüchtige Rückstand ist eine sehr harzige und sehr s
Flüssigkeit, welche aus der Luft schnell Feuchtigkeit
zieht.

Die Analyse des in der Leere destillirten Produkts
folgende Zahlen:

0,3665 Grm. Substanz gaben 0,277 Grm. Wasser
0,526 Grm. Kohlensäure.

Dem entsprechen in Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,1	39,5
Wasserstoff	8,4	8,2

Die Zahlen führen zu der Formel:

$$(3C_4H_5O)PO_5.$$

Dieser Aether ist eine farblose Flüssigkeit, derei
genthümlicher Geruch an den des Pyrophosphorät
erinnert; er besitzt einen brennenden Geschmack
mischt sich mit Wasser, wobei er sauer wird. Beim
hitzen auf dem Platinblech entzündet er sich und br
mit weisslicher Flamme unter Verbreitung weisser Där

Auf dieselbe Weise kann man den kohlensauren Ae
leicht erhalten. Lässt man 12 Grm. Jodäthyl auf ebe
viel kohlensaures Silberoxyd reagiren, so bilden sic
Folge doppelter Zersetzung Jodsilber und kohlensa
Aether. Man thut wohl, 1 Aeq. Jodäthyl auf 1 Aeq.
lensaures Silber anzuwenden, denn der Ueberschuss
Silbersalzes zersetzt sich und man bekommt eine
wicklung von Kohlensäure, welche das Gelingen des
suchs hindern kann.

Ist die Masse fest und pulvrig geworden, so dest
man im Oelbade, um die flüchtige Substanz von dem
silber zu trennen. Es geht eine Flüssigkeit über, d
grösster Theil nach abermaligem Destilliren bei 126° si
Das Destillat ist sehr leichtflüssig, besitzt einen brenne
Geschmack und einen angenehmen, aromatischen Ge
und brennt mit bläulicher Flamme.

0,3085 Grm. Substanz gaben 0,2375 Grm. Wasser
5715 Grm. Kohlensäure.

Dies giebt in Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,5	50,8
Wasserstoff	8,5	8,5

entsprechend der Formel:

$$CO_2, C_4H_5O.$$

XI.

Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Zuckers.

Von

E. Maumené.

(*Compt. rend. t.* XXXIX, p. 422.)

Ich habe früher ein Verfahren zur qualitativen Analyse zuckerhaltiger Substanzen angegeben, welche sich auf das Verhalten der Chlorüre, insbesondere des Zinnchlorids ($SnCl_2, 5HO$) gründete. Dieselbe Methode kann auch zur quantitativen Bestimmung des Zuckers dienen.

Die Einwirkung des Zinnchlorids auf Zucker wird leicht regulirt, wenn man einen grossen Ueberschuss des ersteren anwendet, z. B. 15 bis 30 Grm. Chlorid auf 1 Grm. Zucker. Wird das Gemisch erst abgedunstet, dann einige Minuten bei 120 bis 130° geröstet, so schwärzt es sich, wie ich bereits angegeben habe; allein es verwandelt sich nicht in eine braunschwarze Masse, die aus veränderlichen Mengen eines löslichen und eines unlöslichen Theils besteht, sondern man erhält ein einziges, vollkommen unlösliches Produkt, dessen Bildung sich sehr leicht erklärt. Der Analyse zufolge besitzt dieser braunschwarze Körper die Formel $C_{12}H_4O_4$, d. i. Zucker minus Wasser $C_{12}H_{11}O_{11} - 7HO = C_{12}H_4O_4$.

Man erhält denselben mittelst Traubenzucker, Cellulose,

Dextrin etc., überhaupt mit **allen Substanzen von** der Formel $C_a(HO)_b$.

Dem Zucker oder den analogen Verbindungen wird also einfach Wasser entzogen. Für den sich bildenden Körper $C_{12}H_4O_4$ schlage ich den Namen ***Caramelin*** vor.

Der Gang der Analyse einer zuckerhaltigen Substanz ist nun sehr einfach. Enthält die zu untersuchende Flüssigkeit zunächst nur eine Zuckerart und keine andere Substanz von der Formel $C_a(HO)_b$, so bestimmt man die Menge des Zuckers erstlich approximativ durch Zusatz einiger Gramme Zinnchlorid, verdampft bei mässiger Temperatur zur Trockne und setzt das Produkt zehn Minuten lang einer Temperatur von 120 bis 130° aus, um den Zucker in Caramelin zu verwandeln. Man löst darauf in Wasser und sieht, ob die Einwirkung des Chlorids vollständig war oder nicht. In letzterem Falle färbt sich das Wasser braun; man fügt dann neues Chlorid hinzu, verdampft und röstet abermals bei 120 bis 130°. Wird das Produkt wieder mit Wasser behandelt, so färbt sich dieses im Allgemeinen nicht, oder nur sehr wenig. Der Zucker ist dann vollständig in Caramelin umgewandelt, welches in Wasser, Säuren und Alkalien ganz unlöslich ist*). Wäscht man nun den Rückstand mit kochendem, durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure stark angesäuerten Wasser, so kann man die übrigen Substanzen entfernen und das Caramelin rein oder fast rein erhalten. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, bestimmt sein Gewicht (P) und kann aus diesem leicht die Menge des vorhandenen Traubenzuckers, Rohrzuckers oder Dextrins etc. berechnen, nach der Proportion $\underset{1350}{C_{12}H_4O_4} : C_{12}H_{11}O_{11} = P : x$.

Das zweite Glied wird durch $C_{12}H_{12}O_{12}$ (2300) oder durch $C_{12}H_{10}O_{10}$ (2025) ersetzt, wenn man Traubenzucker oder Dextrin zu bestimmen hat.

Die angeführte erste Operation lässt den Zuckergehalt bisweilen völlig genau erkennen; allein in der Regel

---

*) Salpetersäure und Königswasser wirken nur, wenn sie sehr concentrirt sind, auf dasselbe ein.

muss man mit mehr Präcision verfahren und noch folgenden Weg einschlagen.

Man nimmt ein gleiches Volumen der Flüssigkeit, deren Gehalt man nun näherungsweise kennt und fügt zu derselben auf jedes Gramm Zucker 15 bis 30 Grm. Chlorid und verfährt wie vorher. Das Caramelin, welches man so erhält, ist rein und sehr fein zertheilt; es lässt sich daher vollkommen auswaschen, was bei den Klümpchen, die man bei Anwendung einer zu geringen Menge von Chlorid erhält, nicht der Fall ist. Das gefundene Gewicht giebt dann die Menge des Zuckers sehr genau.

Mittelst dieser Methode habe ich den Zuckergehalt im Runkelrübensaft und im Champagnerwein bestimmt, und Resultate erhalten, welche mit den durch das Saccharimeter ausgeführten Bestimmungen übereinstimmten.

Zur Trennung verschiedener Zuckerarten kann diese Methode freilich nicht dienen, und enthält eine Flüssigkeit zugleich Rohrzucker und Traubenzucker, so lässt sich nur die Summe (?) beider bestimmen. Mehr noch lässt die Methode zu wünschen übrig, wenn beide Zuckerarten mit Dextrin gemengt sind. Gummi ist kein bedeutendes Hinderniss, da es abgeschieden werden kann.

Noch bemerke ich, dass das Caramelin als Farbe benutzt werden kann; die Einwirkung des Zinnchlorids auf Zucker giebt ein Produkt, welches der Sepia, dem Casseler Braun etc. ähnlich ist; es besitzt eine sehr schöne braunschwarze Farbe, und da es, wie angegeben wurde, in sehr fein zertheiltem Zustande erhalten werden kann, wird es in der Malerei mit Vortheil angewendet werden können.

XII.
Ueber die Farbstoffe der Blumen.

Von

E. Filhol.

(Compt. rend. XXXIX, p. 194.)

Weisse Blumen. Unterwirft man die Blumen von *Viburnum Opulus, Philadelphus coronaria, Chrysanthemum vulgare,* weisse Rosen und eine Menge anderer Blumen einige Augenblicke der Einwirkung von mit Wasser verdünntem Ammoniak, so nehmen dieselben eine mehr oder weniger lebhafte gelbe Farbe an, die lange Zeit unverändert bleibt. Die Blumen von *Viburnum Opulus* besitzen nach dieser Behandlung eine eben so schöne gelbe Farbe, als die von *Cytisus Laburnum.* Die Substanz, welche sich unter dem Einflusse der Alkalien gelb färbt, scheint sich in allen weissen Blumen zu finden, nur einige wenige Ausnahmen habe ich angetroffen, die zwar nicht ganz frei von derselben waren, sie aber nur in sehr geringer Menge enthielten.

In buntgestreiften Blumen, deren Blumenkrone weisse Partien besitzt, nehmen letztere bei der Behandlung mit Ammoniak in der Regel eine schöne gelbe Färbung an. Die Staubfäden, die Pistille und überhaupt alle weissen Theile der Blumen verhalten sich eben so. Selbst die Blätter werden gelb, wenn sie zufällig frei von Chlorophyll sind. Dies konnte ich an den Blättern eines Stockes von *Convallaria polygonatum* nachweissen, welche abwechselnd weisse und grüne Streifen besassen. Die ersteren wurden ganz wie die Blumen durch Ammoniak lebhaft gelb gefärbt. Das Gewebe einiger Früchte wird ebenfalls, wenn auch in minder hervortretender Weise unter dem Einflusse der Alkalien gelb.

Das einfachste Mittel, eine weisse Blume in eine gelbe zu verwandeln, besteht darin, dass man sie in eine weithalsige Flasche bringt, welche etwas Ammoniak enthält,

und sie so der Einwirkung der alkalischen Dämpfe aussetzt. Ist der grössere Theil der Blume gelb gefärbt, so kann man sie aus der Flasche herausnehmen und der Luft aussetzen; die noch weissen Theile werden allmählich auch gelb, und die Färbung wird gleichförmig.

Man kann die Blume auch in schwach ammoniakalisches Wasser tauchen oder in Alkohol oder Aether, welche mit etwas Ammoniak vermischt sind. Letzteres Mittel ist vorzuziehen, wenn die Blumen mit einer fettigen Schicht überzogen sind, durch welche das Andringen der wässrigen Flüssigkeit verhindert wird.

Wird eine so gelb gefärbte, ursprünglich weisse Blume in angesäuertes Wasser getaucht, so nimmt sie allmählich ihre weisse Farbe wieder an.

Wenn die Färber mit Wau färben, so setzen sie zu ihrer Flotte etwas Soda, wodurch die Farbe beträchtlich an Lebhaftigkeit gewinnt. Man kann leicht nachweisen, dass selbst sehr schwache Säuren die Farbe einer Wau-Abkochung zum grossen Theil zum Verschwinden bringen. Es entsteht sonach die Frage, ob die Substanz, welche den weissen Blumen die Fähigkeit ertheilt, sich unter dem Einflusse der Alkalien gelb zu färben, nicht Luteolin ist. Ich werde hierauf später zurückkommen.

Kocht man die Blumenblätter weisser Rosen mit destillirtem Wasser, und fügt zur Abkochung etwas kohlensaures Natron und etwas schwefelsaures Kupferoxyd (wie beim Abkochen des Wau's), so erhält man eine ziemlich lebhaft goldgelbe Flüssigkeit, deren man sich zum Gelbfärben bedienen kann. Sie theilt den Geweben aus Lein und Baumwolle eine ziemlich schöne und auch haltbare Farbe mit. Fast alle weisse Blumen werden ähnliche Resultate geben, wenigstens gelang mir der Versuch mit den Blumen von *Spiraea filipendula*, *Philadelphus coronaria* und *Gallium mollugo*.

Die Substanz, welcher die weissen Blumen die Eigenschaft, sich in Gegenwart von Alkalien gelb zu färben, verdanken, ist leicht in Wasser und leichter noch in Alkohol, schwerer jedoch in Aether löslich. Nimmt man die Schicht, welche das Gewebe der weissen Blumenblätter

bedeckt, ab, und prüft es, nachdem es der Einwirkung verdünnten Ammoniaks ausgesetzt war, unter dem Mikroskop, so erkennt man, dass alle Zellen mit einem gelben Saft gefüllt sind, in welchem man keine Körnchen erkennen kann.

Dunkelrothe Blumen. Behandelt man die Blumen von wildem Mohn mit kochendem Wasser und Alkohol, so erhält man eine zwischen roth und violett gefärbte Lösung. Selbst die schwächsten Säuren verwandeln die Farbe derselben in Scharlachroth. Ammoniak färbt die angesäuerte Flüssigkeit tiefviolett, ohne den geringsten Stich ins Grüne. Bringt man aber Ammoniak nicht zu der vorher angesäuerten Flüssigkeit, sondern direct zu dem wässrigen oder alkoholischen Auszug der Blumen, so nimmt dieser eine ziemlich trübe, grünlich-rothe Farbe an. Werden die Blumen selbst der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt, so färben sie sich schön violett, ähnlich wie der zuvor angesäuerte Auszug. Der Farbstoff des wilden Mohns unterscheidet sich daher wesentlich von dem Cyanin von Fremy und Cloëz*), denn Alkalien färben ihn nicht grün.

Die Blumen von *Pelargonium zonale* werden durch Ammoniak ebenfalls schön violett gefärbt, und ihr Farbstoff verhält sich wie der des wilden Mohns. Die Blumen von *Pelargonium inquinans* nehmen eine reine blaue von jedem grünen Schimmer freie Farbe an. Die dunkelroth blühende Verbene, die man in den Gärten zieht, färbt Alkohol violettroth. Die alkoholische Flüssigkeit wird durch Ammoniak weinfarbig, etwas ins Grüne spielend. Lässt man den alkoholischen Auszug dieser Blumen mit etwas gepulvertem, trocknen Thonerdehydrat digeriren, so färbt sich die Thonerde schwach gelb, und die darüber stehende Flüssigkeit nimmt bei Behandlung mit Säuren eine schön rothe, bei Behandlung mit Basen eine blaue, durchaus nicht ins Grüne spielende Farbe an. Die Blumen der Verbenen enthalten also zwei verschiedene Stoffe, von denen der eine durch Basen blau, der andere dagegen gelb gefärbt wird. Das Gemisch beider veranlasst das Grünwerden

---

*) Dies. Journ. LXII, 269.

des alkoholischen Auszugs der Blumen. Die Blumenblätter der *Anemone hortensis* verhalten sich wie die der Verbene. Die Blumen der rothen Päonie werden durch Ammoniak rein blau; Alkohol entfärbt sie schnell; die Tinctur, welche man erhält, ist wenig gefärbt, durch Zusatz der geringsten Spuren Säure wird sie jedoch lebhaft dunkelroth. Die angesäuerte Flüssigkeit wird durch Ammoniak gebläut, die nicht angesäuerte alkoholische Lösung dagegen wird grün gefärbt. Sehr dunkelrothe Rosenblätter werden unter der Einwirkung von Ammoniakdämpfen blau, doch geht die Farbe bald in grünlich-blau über. Alkohol löst den Farbstoff der Rosen leicht auf, doch wird er sehr wenig gefärbt. Der geringste Zusatz von Säure ertheilt der alkoholischen Lösung eine dunkelrothe Farbe; Ammoniak färbt die angesäuerte Flüssigkeit grünlich-blau.

Rosa Blumen. Die rosa gefärbten Blumen enthalten ein Gemisch aus zwei Säften, der eine derselben ist in sauren Flüssigkeiten farblos, der andere roth. Ersterer wird durch Alkalien gelb, letzterer blau, das Gemisch beider grün gefärbt. Nach dem Gesagten kann man leicht im Voraus angeben, welche Farben die rosa oder rothen Blumen unter dem Einflusse von Ammoniakdämpfen annehmen werden. Das Grün wird offenbar um so mehr in's Gelbe fallen, je blässer das Rosa der Blume war, und es wird um so mehr in Blau übergehen, je dunkler die Blume war.

Blaue Blumen. Was ich über die rosa und rothen Blumen gesagt habe, lässt sich auch auf die blauen anwenden. Es genügt zu prüfen, welche Farben den mehr oder weniger dunkelblauen Blumen durch mit Wasser verdünntes Ammoniak ertheilt werden, um zu erkennen, dass die entstehende grüne Färbung um so gelblicher ist, je heller die Blume war.

Wirkungen des Gemisches der weissen Säfte der Blumen mit den gefärbten Säften. Bringt man die Blumen von Iris, Veilchen, Päonien, *Cercis siliquastrum* etc. in Alkohol, so nimmt derselbe selbst bei vollständiger Entfärbung der Blumenblätter nur eine schwache Farbe an. Man sollte zunächst vermuthen, dass diese Entfärbung dem Einflusse des Alkohols zuzuschreiben sei, welcher als reducirender

Körper auf den Farbstoff wirkt; eine genauere Prüfung zeigt jedoch, dass diese Erklärung nicht genügt, und ohne leugnen zu wollen, dass der Alkohol die von Fremy und Cloëz ihm zugeschriebene Wirkung üben könne, glaube ich, dass folgende Ansicht allein oder in Verbindung mit den angeführten leichter eine Erklärung der beobachteten Thatsachen gestattet. Denn behandelt man die genannten Blumen nicht sogleich mit Alkohol, sondern mit kochendem Wasser, so ist die wässrige Lösung kaum mehr gefärbt als die alkoholische. Demnach müsste selbst das Wasser als reducirender Körper wirken, was doch keineswegs wahrscheinlich ist.

Bringt man zu der wässrigen oder alkoholischen Lösung die geringste Menge einer löslichen Säure, so färbt sie sich auf der Stelle lebhaft roth, viel dunkler als die ursprüngliche Flüssigkeit war. Die Natur der Säure ist gleichgültig und selbst schweflige Säure belebt die Farbe momentan. Durch fortgesetzte Einwirkung dieser Säure wird die Farbe natürlich zerstört. Hätte nun der Farbstoff eine Reduction erlitten, so wäre das augenblickliche Wiedererscheinen der Farbe unter dem Einflusse der geringsten Menge *irgend einer* Säure kaum zu begreifen, und eben so würde die Wirkung der schwefligen Säure unerklärlich sein.

Meiner Ansicht nach wird die Entfärbung durch das Gemisch der in den farblosen und in den gefärbten Zellen enthaltenen Säfte veranlasst. Durch die Einwirkung des Alkohols oder des kochenden Wassers auf eine Blume wird die Organisation derselben zerstört, die in den verschiedenen Zellen enthaltenen Säfte mischen sich und der Farbstoff verschwindet. Folgender Versuch bestätigt meine Erklärung.

Misst man zwei gleiche Volumina eines schwach angesäuerten, wässrigen oder alkoholischen Extractes von Päonienblumen ab, und fügt zu dem einen das vierfache Volumen Wasser, zu dem andern das vierfache Volumen eines Auszugs von weissen Blumen, so erscheint letztere Flüssigkeit weniger gefärbt als die erstere.

Die weissen Säfte sind es also, welche den Farbstoff zerstören oder vielmehr verschwinden lassen. Dieselben

wirken aber, wie die obigen Versuche beweisen, nicht als reducirende Körper, sondern sie gehen einfach eine farblose Verbindung ein; denn fände eine Reduction statt, so könnte schweflige Säure die Farbe nicht wieder hervorbringen. In den durch Wasser oder Alkohol erhaltenen Extracten der Blumen ist ein Theil des Farbstoffs frei, während sich der andere in der erwähnten Verbindung befindet. Der gefärbte Theil kann leicht durch Zusatz von etwas künstlichem phosphorsauren Kalk, oder trocknem Thonhydrat von den farblosen getrennt werden. Jener scheidet sich zuerst aus der Flüssigkeit ab, während dieser in grosser Menge gelöst bleibt. Durch Filtriren erhält man eine fast vollkommen farblose Flüssigkeit. Beim Ansäuern wird sie roth, Alkalien färben sie grün oder blau.

XIII.

Die Anilidverbindungen der Brenzweinsäure.

Von

Arppe.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 138.)

Die Vermuthung Gmelin's, dass die Brenzweinsäure zu den zweibasischen gehöre, hat sich durch ihre Amid- und Anilidverbindungen bestätigt, sofern es überhaupt entschieden ist, dass einbasische Säuren weder Imide noch Anile hervorzubringen im Stande sind.

Anilin und Brenzweinsäure scheinen sich nicht zu einem eigentlichen Salz verbinden zu können, ihre Lösung trocknet zu einem braunen zähen Syrup ein.

Schmilzt man krystallisirte Brenzweinsäure und Anilin kurze Zeit bei etwas über 100° zusammen, so erstarrt die schmutzig rothe dickflüssige Masse beim Umrühren zu Krystallen, wenn auf 1 Aeq. Anilin 2 Aeq. Säure (einbasig $C_5H_4O_4$) genommen sind. Diese sind unreines

Pyrotartanil. Löst man dasselbe in kochendem Wasser und digerirt mit Thierkohle, so scheiden sich aus dem gelblichen Filtrat kleine weisse krystallinische Körner aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren und nochmaliges Behandeln mit Thierkohle zu schneeweissen geschmack- und geruchlosen Nadeln werden. Sie schmelzen bei 98° und erstarren krystallinisch wie Fett, sublimiren bei 140° ohne Zersetzung, zersetzen sich aber theilweise bei 300°, der grösste Theil destillirt jedoch unzersetzt über. Man kann daher auf diese Weise aus unreinem Pyrotartanil reines erhalten.

In kochendem Wasser ist das Pyrotartanil schwer, in Alkohol leicht löslich, selbst in schwachem Weingeist. Auch in Aether und den gewöhnlichen Säuren löst es sich auf, eben so in Alkalien in der Kälte. Beim Erwärmen mit Alkalien verwandelt es sich zuerst in Pyrotartanilsäure und durch fixe wird es in Brenzweinsäure und Anilin zersetzt. Durch sehr concentrirte Salpetersäure verwandelt es sich in Pyrotartonitranil. Es besteht aus $C_{22}H_{11}NO_4 = C_{12}H_7N + C_{10}H_8O_8 - 4\dot{H}$.

Pyrotartanilsäure erhält man am einfachsten aus dem durch Destillation der Brenzweinsäure gewonnenen, in wässrigem Weingeist gelösten Oel nach der für die Reindarstellung des Pyrotartanils angegebenen Methode. Sie bildet ein voluminöses Pulver weisser Krystallnadeln, schmilzt bei 147°, wobei sie Wasser verliert und in Pyrotartanil übergeht, ist in Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol leicht. Gegen Aether und Säuren verhält sie sich wie Pyrotartanil. Sie ist eine schwache aber beständige Säure, röthet Lakmuspapier, treibt Kohlensäure aus den Salzen aus, giebt mehre krystallisirbare Salze, unter denen die der Alkalien und alkalischen Erden leicht, die der übrigen Metalloxyde schwer löslich sind. Durch Ueberschuss kochenden Kalis wird sie zersetzt. Im neutralen Ammoniaksalze verursachen weder Baryt- noch Kalkwasser oder Chlorbaryum und Chlorcalcium Niederschläge, schwefelsaures Zinkoxyd nach einiger Zeit Trübung, schwefelsaures Kupferoxyd einen bläulich-grünen, Eisenchlorid

einen gelblich-rothen, Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Die Säure besteht aus $C_{22}H_{13}NO_6 = C_{12}H_7N + C_{10}H_8O_8 - 2\dot{H}$. Das Silbersalz, bei 100° getrocknet, aus $\dot{A}gC_{22}H_{12}NO_5$, das Bleisalz aus $\dot{P}bC_{22}H_{12}NO_5$.

Das *Ammoniaksalz* bildet eine strahlig-krystallinische Masse, die leicht Ammoniak verliert und von heissem Wasser zersetzt wird. Ihm ähnlich ist das Kalisalz.

Das *Natronsalz* trocknet zu einer verworrenen Krystallmasse ein, das *Barytsalz* wird allmählich im luftleeren Raum körnig-krystallinisch. Das *Kalksalz* bildet matte seidenglänzende Nadeln, das *Bleisalz* ist gekocht klebrig, sonst körnig-krystallinisch, löslich in kochendem Wasser und essigsaurem Bleioxyd. Das *Silbersalz* scheidet sich aus der kochend gesättigten Lösung in runden Krystallgruppen aus.

Pyrotartonitranil, $C_{22}{}^{H_{10}}_{NO_4}NO_4$, entsteht bei Auflösung des Pyrotartanil in höchst concentrirter Salpetersäure. Aus der gelben Lösung scheidet sich bei Zusatz von Wasser ein allmählich erstarrendes Oel aus, welches in kochendem Alkohol gelöst nach der Behandlung mit Thierkohle zu langen Krystallnadeln von reinem Pyrotartonitranil anschiesst. Diese schmelzen bei 155°, erstarren bei 153°, sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, sind in Alkohol und Aether löslich, in Wasser fast unlöslich und verwandeln sich durch kochende Alkalien in eine Säure, später in eine gelbe krystallisirbare Substanz.

Die *Pyrotartonitranilsäure* bildet sich, wenn in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron Pyrotartonitranil eingetragen wird. Aus der gelben Lösung scheidet sie sich bei Zusatz von Salpetersäure in gelblichen Flocken aus, die in kochendem Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich sind. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt etwas über 150° und ist eine schwache Säure, deren Salze theils sehr unbeständig, theils nicht krystallisirbar sind. Sie besteht aus:

$$C_{22}{}^{H_{12}}_{NO_4}NO_6.$$

Lässt man die Auflösung des Pyrotartonitranils in kohlensaurem Natron (mehre Stunden) so lange kochen, bis Salpetersäure keinen Niederschlag von Pyrotartonitranilsäure mehr verursacht, was noch schneller erreicht wird, wenn man kaustisches Alkali statt des kohlensauren anwendet, so scheidet sich aus der erkalteten Lösung eine reichliche Menge gelber rhombischer Tafeln aus, die bei 144° schmelzen, dabei sich zu Nadeln und Tafeln sublimiren, und in Bezug auf Farbe, Krystallisation, Verhalten beim Erhitzen und zu Lösungsmitteln alle Eigenschaften des *Nitranilins* zeigen, auch wie dieses aus $C_{12}H_6N_2O_4$ bestehen, sich aber doch durch einige Eigenschaften davon unterscheiden, nämlich 1) der Geschmack ist so schwach, dass sich nichts darüber sagen lässt, 2) im Wasserbad sublimirt die Verbindung sehr unbedeutend, 3) sie schmilzt um 34° höher als das Nitranilin von Muspratt und Hofmann, 4) hinterlässt bei der Destillation viel Kohle, 5) wird von Salpetersäure ohne sichtbare Zersetzung aufgelöst, 6) die Lösung in Salzsäure ist gelb und das salzsaure Salz wird unter Abscheidung der Base durch Wasser zersetzt.

Wenn übrigens dieser Körper wirklich Nitranilin ist, so ist seine Entstehung leicht erklärlich, denn die Pyrotartonitranilsäure enthält die Elemente des Nitranilins $C_{12}H_6N_2O_4$ und der wasserfreien Brenzweinsäure $C_{10}H_6O_4$.

XIV.

Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol.

Der Alkohol der Benzoësäure (dies. Journ. LXII, 206) wird nach Canizzaro (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 252) durch Behandlung mit Schwefelsäure, mit Chlorzink oder wasserfreier Phosphorsäure zu einer in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen harzartigen Substanz, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Destillirt man ein Gemenge von Benzoësäure-Alkohol und concentrirter weingeistiger Kalilösung, so geht nach Entfernung alles Weingeistes ein Kohlenwasserstoff über, der von beigemischtem unzersetzten Benzoëalkohol durch fractionirte Destillation und Behandlung des unter 116° Ueberdestillirten mit concentrirter Schwefelsäure befreit und durch Waschen mit Alkali und Rectification über wasserfreier Phosphorsäure rein erhalten werden kann. Er hat alsdann 114° Siedepunkt, erstarrt in einer Kältemischung nicht, riecht wie Benzin und besteht aus $C_{14}H_8$. Er stimmt also mit Gerhardt's Benzoën überein.

Destillirt man gleiche Aequivalente Chlorbenzoyl und Benzoësäure-Alkohol oder letzteren mit Gerhardt's wasserfreier Benzoësäure, so krystallisirt aus dem Uebergegangenen die benzoësaure Verbindung des dem Benzoëalkohol entsprechenden Aethers, $C_{14}H_7O + C_{14}H_5O_3$, in weissen Nadeln, die über 20° schmelzen. Ihre Formel ist polymer der des Bittermandelöls und isomer der des Benzoïns, wie der Essigäther dem Aldehyd polymer und dem Metaldehyd isomer ist.

Die Krystalle des benzoësauren Benzoëoxyds scheiden sich aus einem gelben Oel aus, welches die Zusammensetzung der ersteren nur wenig ändert.

Leitet man den Dampf des Benzoëalkohols über rothglühenden Platinschwamm, so bildet sich nach des Verf. früheren Untersuchungen (dies. Journ. LXII, pag. 206) ein Oel, welches nicht, wie dort vermuthet wurde, aus $C_{14}H_6$, sondern aus einem Gemisch besteht, in welchem sich namentlich Benzen erkennen lässt; auch ein fester Körper findet sich darin.

XV.
Darstellung der Benzoglycolsäure.

Ausgehend von der Ansicht Strecker's, dass die Hippursäure Benzoglycolaminsäure sei, hat Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, p. 181) die directe Zerlegung der Hippursäure mittelst Chlor versucht und ist zu dem gewünschten Resultat gekommen. In ziemlich verdünnter überschüssiger Kalilauge wurde Hippursäure gelöst und die Lösung in der Kälte mit einem langsamen Strom Chlorgas behandelt. Sobald die hierbei auftretende Entwicklung von Stickgas vorbei war, unterbrach man das Einleiten des Gases, versetzte so lange mit Salzsäure, bis alle unterchlorige Säure ausgetrieben und das Alkali gesättigt war, dampfte in gelinder Wärme ein und machte die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure sauer. Beim Erkalten gestand die Lösung zu einem krystallinischen Brei von Benzoglycolsäure, von welcher durch gelindes Abdampfen nach jedesmaliger Abstumpfung der freien Salzsäure sich noch mehr gewinnen lässt. Gereinigt wird dieselbe am zweckmässigsten auf folgende Art: man löst sie in Aether, giesst diese Lösung in einen Destillirapparat (Kolben oder Retorte) auf eine kleine Schicht Wasser und destillirt vorsichtig. Indem der Aether entweicht, löst das Wasser die etwa unzersetzte Hippursäure und die Benzoësäure auf und die Benzoglycolsäure scheidet sich als ölige Schicht auf dem Wasser aus und erstarrt später.

Die Eigenschaften der so erhaltenen Säure stimmten vollkommen mit den von Strecker angegebenen überein. Sie zeichnet sich durch ihre Leichtlöslichkeit in Aether und die Eigenschaften ihres Silbersalzes besonders aus.

Die Analyse zeigte, abgesehen von der Uebereinstimmung im Kohlen- und Wasserstoffgehalte, durch die Abwesenheit des Stickstoffs, dass weder Benzoësäure noch Hippursäure ihr beigemengt war.

Die oben angeführte Methode der Darstellung der Benzoglycolsäure verfehlt nie zu gelingen, sobald in dem be-

zeichneten Momente das Einleiten des Chlors unterbrochen, die Flüssigkeit stets kühl gehalten und während des Abdampfens ein Ueberschuss von Mineralsäuren vermieden wird. Wird Chlor im Ueberschuss angewendet, so scheidet sich ein gelber, in fortwährender Zersetzung begriffener Körper ab, wahrscheinlich ein Chlorprodukt der Benzoësäure.

Der Vf. empfiehlt die Methode auch für die Zerlegung anderer Amidsäuren.

XVI.

Ueber methylirte organische Basen.

Analog wie v. Planta und Kekulé (dies. Journ. LX, pag. 237) das Nicotin und Coniin, hat C. Stahlschmidt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, pag. 218) das Cinchonin, Chinidin, Chinin und Nicotin mit Jodmethyl behandelt und daraus eine Reihe von Verbindungen erhalten, die im Folgenden beschrieben sind.

Jodwasserstoff-Methylcinchonin, $C_{38}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_{21}}{C_2H_3}N_2O_2+HJ$, scheidet sich aus der erkalteten Lösung in nadelförmigen Krystallen aus, wenn die durch Uebergiessen des gepulverten Cinchonins mit Jodmethyl entstandene Salzmasse in heissem Wasser gelöst ist. Durch Behandlung mit Alkalien lässt sich aus den Krystallen die Basis nicht abscheiden, aber durch frisch gefälltes Silberoxyd. Durch Verdunsten bei 100^0 bildet die Basis eine braune krystallinische Masse, die beim Lösen in Wasser braune ölige Tropfen ausscheidet. Die Lösung der Basis fällt alle Metalloxyde, die 2 Atome Metall und 3 Atome Sauerstoff enthalten.

Die anderen Salze der Basis sind leicht in Wasser und Alkohol löslich und nur schwierig in Krystallen zu erhalten. Das chlorwasserstoffsaure Salz giebt mit $PtCl_2$, $AuCl_3$, HgCl Niederschläge, unter denen das Platindoppelsalz, bei 110^0 getrocknet, aus $C_{40}H_{24}N_2O_2+2HCl+2PtCl_2+2\dot{H}$ besteht. Ein weiteres Atom H liess sich durch Jodmethyl nicht aus dem Cinchonin verdrängen.

Jodwasserstoff-Methylchinidin, $C_{36}{}^{H_{21}}_{C_2H_3}N_2O_2 + HJ$, wird wie das Cinchoninsalz in weissen glänzenden Prismen erhalten, die sich wie die entsprechende Cinchonin-Verbindung verhalten.

Eben so wurde aus *Chinin* durch Jodmethyl die Jodwasserstoffverbindung einer substituirten Basis in Krystallen erhalten, die noch nicht näher untersucht sind.

Jodwasserstoff-Methylnicotin, $C_{10}{}^{H_6}_{C_2H_3}N + HJ$, scheidet sich, wenn überschüssiges Jodmethyl zu Nicotin gesetzt wird, unter starkem Erwärmen als braune Flüssigkeit auf dem Boden des Gefässes aus und erstarrt nachher krystallinisch. Durch Alkohol lässt sie sich rein waschen und durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Verbindung in glänzenden Krystallen, die sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol und fast gar nicht in Aether löslich sind. Aus ihrer Lösung lässt sich durch Silberoxyd das *Methylnicotin* darstellen, welches beim Verdampfen der Lösung im Wasserbade oder über Schwefelsäure keine Krystalle, sondern nur eine dunkle zähe Masse bildet. Die Lösung der Basis ist geruchlos, bitter, reagirt stark alkalisch, wirkt wie Kalilauge auf die Haut und neutralisirt die Säuren vollkommen. Sie fällt Kupferoxyd und Eisenoxyd aus deren Salzen und löst Thonerdehydrat leicht auf.

Die Salze des Methylnicotins sind alle leicht in Wasser löslich, das salpetersaure, salzsaure, schwefelsaure und schwefelcyanwasserstoffsaure krystallisiren, wiewohl schwierig, das oxalsaure, weinsaure, essigsaure und fluorwasserstoffsaure nicht.

Methylnicotin-Goldchlorid ist ein in kaltem Wasser und Weingeist fast unlöslicher gelber Niederschlag $C_{12}H_{10}NCl + AuCl_3$.

Das *Platindoppelsalz*, $C_{12}H_{10}NCl + PtCl_2$, ist in kochendem Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol, krystallinisch.

Die *Quecksilberchloridverbindung* krystallisirt aus heissem Wasser in warzenförmigen Krystallgruppen, $C_{12}H_{10}NCl + 4HgCl$.

Das *Palladiumchlorürdoppelsalz* scheidet sich aus alkoholischer Lösung in deutlichen Krystallen aus.

Das Jodwasserstoff-Methylnicotin blieb bei weiterer Behandlung mit Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren und höherer Temperatur unverändert.

Amylnicotin ist eine unkrystallisirbare Basis, die sich wie Methylnicotin verhält. Sie entsteht durch Behandlung des Amyljodids mit Nicotin in zugeschmolzenen Röhren während mehrerer Tage im Wasserbade.

Die Salze der Basis scheinen alle nicht zu krystallisiren, selbst nicht wohl in fester Gestalt darstellbar zu sein. Nur das *Platinchloriddoppelsalz* wurde in Gestalt hellgelber Flocken erhalten, die bei 100° aus $C_{20}H_{18}NCl + PtCl_2$ bestanden.

Das zu den Versuchen angewendete Nicotin wurde folgendermaassen dargestellt: schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Tabaksbeize wurde zur Syrupsdicke abgedampft und mit Kalilauge in geringem Ueberschuss versetzt, das Nicotin mit Aether ausgezogen, darauf an Oxalsäure gebunden, das oxalsaure Salz durch Kali zersetzt, das Nicotin in Aether aufgenommen und bei 243° destillirt.

Nach v. Planta's und Kekulé's Versuchen, wie nach denen des Vf., ist das Nicotin ein Ammoniak, in welchem 2H durch $C_{10}H_6$ ersetzt sind, während das dritte H ersetzbar ist durch Alkoholradikale.

Der Vf. hat mehre Versuche angestellt, z. B. Nicotin mit Chlor, Cyan, Salpetersäure, saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure behandelt, um Aufschluss über die nähere Zusammensetzung der Gruppe $C_{10}H_6$ zu erhalten, aber in keinem Falle erhielt er eine krystallisirbare, der Analyse würdige Substanz.

XVII.
Ueber Saponin und Senegin.

Das in der levantinischen Seifenwurzel vorkommende und von Bussy analysirte *Saponin* hat mit dem von Gehlen in der Wurzel von *Polygala senega* entdeckten *Senegin* so viel Aehnlichkeit in physikalischen und chemischen Eigenschaften, dass schon Quevenne, dadurch aufmerksam gemacht, beide genauer mit einander verglich, aber zu dem Resultat kam, sie seien verschieden, namentlich in der elementaren Zusammensetzung. Bolley (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, p. 211) hat von Neuem beide Substanzen mit einander verglichen, indem er das Senegin nach Quevenne's und das Saponin nach Bussy's Vorschrift darstellte, und erhielt das Senegin als graugelbliches Pulver, das Saponin weiss, aber beide nie ganz frei von Aschenbestandtheilen, sie waren ausserdem amorph und von den angegebenen Eigenschaften: geringe löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser unter Schäumen, in wässrigem Weingeist löslicher als in absolutem, Geschmack anfangs schwach süsslich, dann kratzend, das Pulver zum Niesen reitzend.

Die Elementaranalyse lieferte in 100 Th.

	für Senegin			Berechnet Atome.	Berechnet in 100 Th.
C	52,83	53,04	53,01	36	54,00
H	—	6,05	6,15	24	6,00
O				20	40,00

	für Saponin		Berechnet Atome.	Berechnet in 100 Th.
C	48,64	48,52	36	49,54
H	6,82	6,67	28	6,42
O			24	44,04

Diese Zahlen zeigen, dass beide Substanzen nur durch die Elemente des Wassers von einander verschieden sind. Indess legt der Verf. wegen der grossen Schwierigkeit, einen amorphen, gegen Fällungs- und Lösungsmittel sich wie viele andere verhaltenden Körper rein darzustellen,

kein grosses Gewicht. Dagegen glaubt der Verf. beide für identisch halten zu können wegen ihres Verhaltens gegen Säuren.

Wenn man Seneginlösung mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so trübt sich nach einiger Zeit die Lösung und es scheidet sich ein gallertartiger Körper aus, der alle Eigenschaften von Frémy's Aesculinsäure (ds. Journ. LX, pag. 293), aber eine etwas abweichende Zusammensetzung hat. Der Verf. stellte diesen Körper auch aus Saponin dar und erhielt folgende Zusammensetzung:

	Aus Senegin	Aus Saponin		Berechnet auf	
C	59,20	60,33	59,72	24	59,91
H	7,70	7,69	7,50	18	7,43
O	33,10	31,98	32,78	10	33,46

Trotz der abweichenden Zusammensetzung von Frémy's Aesculinsäure (57,26 p. C. C, 8,352 p. C. H und 34,388 p. C. O) scheint sie doch mit dem vorhergenannten durch Schwefelsäure erhaltenen Stoff identisch zu sein, und der Verf. nennt denselben *Sapogenin*, da sich bei seiner Bildung (analog der des Saligenins) auch Zucker erzeugt. Diese Spaltung ist jedoch ein wenig anders, als die der bisher bekannten Bitterstoffe und lässt sich ausdrücken durch

$$2 . C_{36}H_{24}O_{20} + 18\dot{H} = 4 . C_{12}H_{12}O_{12} + C_{24}H_{18}O_{10} \text{ oder}$$
$$2 . C_{36}H_{28}O_{24} + 14\dot{H} = 4 . C_{12}H_{12}O_{12} + C_{24}H_{18}O_{10}$$

d. h. es zerfallen 2 At. Senegin unter Aufnahme von 18 At. $\dot{H}$ oder 2 At. Saponin unter Aufnahme von 14 At. $\dot{H}$ in Sapogenin und Zucker. Die Anwesenheit des letzteren wurde durch seinen süssen Geschmack und die Reaction auf Kupferoxydsalz constatirt, aber die Quantität desselben zu bestimmen gelang nicht befriedigend.

Bei fortgesetzter Einwirkung der Säure schien sich das Sapogenin zu zerlegen, denn bald scheidet es sich als undurchsichtige Flocken, bald als pektinartige gallertähnliche Masse aus.

Das Saponin für sich mit alkalischer Kupferlösung gekocht veranlasst eine geringe Ausscheidung von Kupferoxydul, das Senegin thut dies nur sehr undeutlich.

Das Verhalten des Senegins und Saponins gegen Salzsäure und gegen Metallsalze, welches Quevenne verschieden fand, war nach dem Verf. bei beiden Substanzen dasselbe; es wurden gefällt Bleiessig, Baryt-, Eisenoxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydsalze.

Wenn die medicinische Wirkung der Senega im Bitterstoff liegt, so kommt wahrscheinlich diese Eigenschaft auch dem Spaltungsprodukt zu, welches von intensiv bitterm kratzenden Geschmack ist. Dann könnte man diesen Stoff viel leichter und reichlicher aus der Seifenwurzel, statt aus Senega, darstellen.

XVIII.
Ueber das Quercitrin.

Die Angabe Bolley's (Ann. d. Chem. XXXVII, 101), dass das Quercitrin bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure liefere, veranlasste Rigaud (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, p. 283) zu der Untersuchung, ob jener Körper nicht zur Classe der Glucoside gehöre, was sich vollkommen bestätigt hat.

Das Quercitrin wurde nach Bolley's Methode dargestellt, durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausscheiden durch Wasser so lange gereinigt, bis es beim Verbrennen keine Asche mehr hinterlässt und unter dem Mikroskop aus homogenen Krystallen zu bestehen scheint. Mit kaltem Wasser gut abgespült und unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet, ist das Quercitrin schwefel- bis chromgelb, geruchlos von schwach bitterm Geschmack, löslich in 425 Th. Wasser, in heisser Essigsäure, sehr leicht in verdünntem Ammoniak und Natron, nur wenig in Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelbraun.

Durch trockne Destillation wird es unter Zurücklassung von Kohle und Bildung der schon von Chevreul angegebenen Produkte zerstört.

Lösungen des Quercitrins geben mit Eisenchlorid bei 4—5000-facher Verdünnung noch bemerkbare grüne Färbung, mit Braunstein oder saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure erwärmt Ameisensäure. Die Analyse lieferte folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

				Mittel.
C	53,04	53,47	53,66	53,39
H	5,03	4,91	5,22	5,05
O	41,93	41,62	41,12	41,56

Die Zersetzung des Quercitrins durch Säuren zeigt, dass diese Zahlen durch die Formel $C_{36}H_{20}O_{21}$ oder $C_{36}H_{19}O_{21}$ am besten ausgedrückt werden, und der Verf. giebt der letzteren den Vorzug. Die Berechnung verlangt in 100 Th.

	für $C_{36}H_{20}O_{21}$	für $C_{36}H_{19}O_{21}$
C	53,46	53,59
H	4,95	4,71
O	41,59	41,70

Wird Quercitrin mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so scheiden sich bald lebhaft gelbe kleine Nadeln aus und die filtrirte Flüssigkeit enthält nichts als Zucker. Die gelben Nadeln, welche der Verf. *Quercetin* nennt, sind fast völlig in kaltem Wasser unlöslich und gestatten daher eine Controle über die quantitative Bestimmung des Zuckers. Diese wurde mittelst einer nach Fehling titrirten Kupferlösung ausgeführt, indem das vom Quercetin abgesonderte Filtrat mit Natronlauge übersättigt und in einem bestimmten Volum mit der Kupferlösung titrirt wurde.

Die Quantität Zucker, welche so sich herausstellte, betrug im Mittel von 6 Versuchen 44,35 p. C. als $C_{12}H_{12}O_{12}$ berechnet. Nimmt man an, diese 44,35 repräsentiren 1 At., so enthalten sie 17,74 Kohlenstoff und nach Abzug dieser Menge von dem Kohlegehalt des Quercitrins bleiben 35,65 Kohlenstoff für das Quercetin übrig und diese entsprechen 24 Atomen.

Darnach würde das Quercitrin unter Aufnahme von $2\dot{H}$ in Traubenzucker und Quercetin zerfallen

$$C_{36}H_{20}O_{21} + 2\dot{H} = C_{12}H_{12}O_{12} \text{ und } C_{24}H_{10}O_{11} \text{ oder}$$
$$C_{36}H_{19}O_{21} = C_{12}H_{12}O_{12} \text{ und } C_{24}H_{9}O_{11}.$$

Die Analyse ergab für die Zusammensetzung des Quercetins in 100 Th.:

						Berechnet nach		nach	
					Mittel.				
C	59,15	59,05	59,26	59,48	59,23	C_{24}	59,50	C_{24}	59,75
H	4,05	4,35	4,27	3,84	4,13	H_{10}	4,13	H_9	3,73
O	36,80	36,60	36,47	36,68	36,64	O_{11}	36,37	O_{11}	36,52

Die Formel des Quercitrins $C_{36}H_{20}O_{21}$ verlangt 44,55 p. C. Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) und 59,40 p. C. Quercetin.

Die Formel des Quercitrins $C_{36}H_{19}O_{21}$ verlangt 44,66 p. C. Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) und 59,80 p. C. Quercetin.

Die Analyse lieferte im Mittel von 8 Versuchen 61,44 p. C. Quercetin. Die Spaltung des Quercitrins gelingt auch mittelst verdünnter Salzsäure und sogar mit Alaunlösung, aber nicht mit Essigsäure.

Kalte verdünnte Salpetersäure löst Quercitrin, zersetzt es aber nach längerer Zeit, warme bewirkt die Spaltung sogleich und bald darauf die Zersetzung des Quercetins.

In concentrirter kalter Schwefelsäure löst sich Quercitrin und die Lösung wird an der Luft zuletzt schwarz. Concentrirte Salzsäure löst kalt nur wenig Quercitrin, warm leicht; beim längeren Erhitzen scheiden sich orangerothe bis braunrothe Flocken ab, die sich als gefärbtes Quercetin auswiesen, denn directe Behandlung des letzteren mit Salzsäure lieferte dieselbe Substanz.

Durch concentrirte Salpetersäure wird Quercitrin unter Bildung von Oxalsäure lebhaft zersetzt. Die Flüssigkeit nach beendigter Einwirkung ist klar und rothbraun.

Das *Quercetin* ist ein citronengelbes Pulver mit einem Stich ins Grüne, besteht aus mikroskopischen durchsichtigen Prismen, geschmack- und geruchlos, leicht in Alkohol, in warmer Essigsäure, in Kali oder Natron mit gelber Farbe löslich, in Ammoniak ebenfalls, aber die Lösung wird dunkel. Mit Eisenchlorid wird seine Lösung grün und Leinwand färbt es reiner und lebhafter als Quercitrin.

Der Zucker, welchen der Verf. aus der durch Baryt von Schwefelsäure befreiten Lösung als hellgelben Syrup erhielt, krystallisirte nach 5—6 Tagen über Schwefelsäure, schmeckte süsser als Traubenzucker, reducirte sofort alka-

lische Kupferoxydlösung, drehte die Polarisationsebene nicht und bestand, über Schwefelsäure getrocknet, aus $C_{12}H_{15}O_{15}$.

Es schliesst sich also das Quercitrin dem Phloridzin, Aesculin und Arbutin an, von denen das erstere ein Kohlehydrat $C_{12}H_{12}O_{12}$, das zweite $C_{12}H_{13}O_{13}$ und das dritte $C_{12}H_{14}H_{14}$ als Zersetzungsprodukt liefert.

Bei Gelegenheit der Zuckerbestimmung fand der Verf., (ib. p. 297) dass der Milchzucker nur 7 Aeq. Kupferoxyd reducirt, während bekanntlich der Traubenzucker 10 Aeq. reducirt. Der Zucker aus Quercitrin reducirte in äquivalenter Menge wie der Traubenzucker.

Wenn man daher die alkalische Kupferlösung normal titriren will, so darf man dabei keineswegs den Milchzucker als gleichwerthig mit Traubenzucker betrachten, wie man bisher annahm und es ist das Beste, an dem zu untersuchenden Zucker selbst die Titrirung vorzunehmen und mit Traubenzucker zu vergleichen.

XIX.
Ueber Panaquilon.

Die Wurzel einer Panax-Art, Ginseng genannt, von den Chinesen sehr geschätzt als Arzneimittel, kommt in den Wäldern Canadas unter dem Namen *Osteeraagweh* vor und ist die Wurzel von *Panax quinquefolius*, federkiel- bis fingerdick, bräunlich-gelb, feingeringelt, inwendig gelblich-weiss, schwammig. Sie riecht frisch schwach gewürzhaft, schmeckt ähnlich wie Süssholzwurzel, aber hinterher unangenehm bitterlich. Rafinesque glaubte darin einen campherähnlichen Körper gefunden zu haben. Garrigues hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, p. 231) die Wurzel von Neuem untersucht und darin einen eigenthümlichen Stoff entdeckt, der den Geschmack und vielleicht auch die me-

dicinische Wirksamkeit bedingt und von ihm *Panaquilon* genannt wird.

Der kalte wässrige Auszug der Wurzel ist hellbraun und süsslich, enthält aber kein Glycyrrhizin, er reagirt sauer, coagulirt beim Kochen (Eiweiss) und scheidet bei Zusatz einer gesättigten Glaubersalzlösung einen dicken klebrigen braunen Niederschlag aus, welcher das Panaquilon enthält. Dieses wird durch absoluten Alkohol ausgezogen, nach Entfernung des letzteren in Wasser gelöst, durch Thierkohle entfärbt und mehrmals in absolutem Alkohol gelöst. So erhält man es als ein amorphes, gelbes Pulver, von bitterlichem, dem Glycyrrhizin sonst ähnlichen Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Es schmilzt unter Zersetzung und verbrennt ohne Rückstand. Seine Lösung wird durch Alkalien braun gefärbt, ohne Ammoniak beim Erhitzen zu entwickeln, durch Gerbsäure gefällt, durch andere Säuren, Quecksilber- oder Platinchlorid nicht.

Bei 100° getrocknet lieferte die Analyse Zahlen, welchen am wahrscheinlichsten die Formel $C_{24}H_{25}O_{18}$ entspricht.

Durch starke Säuren wird das Panaquilon unter Ausscheidung von Kohlensäure und Wasser in einen weissen, in Wasser und Aether unlöslichen Körper, das *Panacon*, verwandelt, der unter dem Mikroskop krystallinisch ist, von Alkohol gelöst wird, leicht schmilzt und ohne Rückstand mit Flamme verbrennt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit Purpurfarbe, wie das Panaquilon, und wird durch Wasser farblos wieder gefällt. Mit heisser concentrirter Salpetersäure giebt es Oxalsäure, von Alkalien wird es nicht angegriffen.

Die Analysen führten zu der Formel $C_{22}H_{19}O_8$ und das Panacon entsteht demnach aus dem Panaquilon, indem letzteres 2 At. $\ddot{C}$ und 6 At. $\dot{H}$ verliert. Zucker wurde bei dieser Zersetzung nicht gebildet.

Am einfachsten erhält man das Panacon, wenn Panaquilon in concentrirter Lösung mit Salpetersäure versetzt und gelinde erwärmt wird, wobei sich das Panacon als weisses Pulver ausscheidet, welches unter der Flüssigkeit schmilzt.

XX.

Ueber die Platinbasen.

Von

C. Claus,
Professor in Dorpat.

(*Bullet. de St. Pétersbourg. No. 295.*)

Mit der Entdeckung der Salze von Gros eröffnete sich eine Reihe sehr merkwürdiger Platinverbindungen, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker so sehr in Anspruch nahmen, dass kurz darauf Reiset, Peyrone, Rajewski (Raewsky), Laurent und Gerhardt sich mit dem Studio dieser Körper beschäftigten, und diese Reihe durch neue Glieder ansehnlich vermehrten. In der neuesten Zeit haben uns Skoblikoff und Hugo Müller mit zwei neuen derartigen Verbindungen, mit der Iridium- und Palladiumbase bekannt gemacht, und diesen kann ich noch zwei andere, die Base des Rhodiums und eine zweite des Iridiums hinzufügen, indem ich zugleich auf dem Wege bin, ähnliche Verbindungen des Osmiums und Rutheniums darzustellen.

Wenn sich bei den bereits bekannten Basen dieser Reihe eine so verschiedene Deutung ihrer rationellen Zusammensetzung herausgestellt hat, so ist dieses bei den neuen Basen keineswegs der Fall; sie lassen nur *eine* Deutung zu, welche die gangbare Theorie über die Zusammensetzung dieser Körper geradezu umkehrt, und eine der früheren Ansicht entgegengesetzte nothwendig macht. Bei den bekannten Basen der Platinmetalle, in welchen wir die Oxyde RO mit einem Aequivalent Ammoniak verbunden antreffen, war es schwer zu bestimmen, von welchem der beiden Componenten die Basicität jener alkalischen Körper abhängig ist, denn beide Glieder haben gleiche Berechtigung. Man hat sich aber sehr bald für das Ammoniak entschieden, indem man ihm vorzugsweise die Basicität vindicirte und die Formeln nach der Ammoniumtheorie einrichtete. Bei den Basen, welche auf ein Aequi-

valent RO zwei Aequivalente Ammoniak enthielten und nur ein Aequivalent Säure sättigten, konnte man vermuthen, dass die Sättigungscapacität nicht vom Ammoniak abhängig sei; allein der gewaltige Einfluss, den damals die Ammonium- und Amidtheorie auf die Deutung der Zusammensetzung organischer Basen ausübte, impfte diese Theorie auch den Platinbasen ein, und man suchte auch diese zweiatomigen Ammoniakbasen nach der Ammonium- und Amidtheorie zu formuliren. Anders muss es sich aber mit den Verbindungen des Ammoniaks mit den Metalloxyden von der Formel R_2O_3 verhalten; hier wird die Entscheidung minder schwierig sein, denn hier liesse sich leicht nachweisen, ob die Sättigungscapacität dieser Verbindungen abhängig sei von der Zahl der Sauerstoffäquivalente des Oxydes oder von dem Atomencomplexe, welchen das Ammoniak bildet. Diese Betrachtung führte mich auf den Gedanken, die so constanten Verbindungen des Rhodium- und Iridiumsesquichlorüres zur Darstellung solcher Basen zu benutzen, und der Erfolg hat gelehrt, dass die Sättigungscapacität dieser Basen von dem Metalloxyde abhängig ist, während das Ammoniak hier als Base eine *passive* Rolle spielt; zugleich sieht man, dass bei einer solchen Zusammensetzung des Metalloxydes die Anwendung der Ammoniumtheorie ganz unzulässig wird.

So folgerecht auch die sauerstofffreien organischen Basen sich in die Ammoniak- und Ammoniumtheorie fügen, so überzeugend auch die schönen Entdeckungen von Wurtz und Hofmann diese Theorie als eine der schätzbarsten Errungenschaften der neueren Chemie feststellen, so ist doch die Anwendung derselben auf die Platinbasen weniger glücklich gewesen, indem sie zu den sonderbarsten Deutungen, welche mit den Thatsachen selten im Zusammenhange stehen, Veranlassung gab. Um diesen Ausspruch zu motiviren, erlaube ich mir folgende Betrachtungen anzustellen.

Der Ausgangspunkt dieser Basen ist das grüne Salz von Magnus $PtCl,NH_3$, eine Verbindung, welche von den meisten Chemikern als aus Ammoniak und Platinchlorür bestehend, betrachtet wird, was auch der Entstehungsweise

entspricht und in vielen anderen Verbindungen von Ammoniak mit Metallchloriden seine Analogie findet. Wir können uns aber auch eine andere Vorstellung von der Zusammensetzung dieses Salzes machen, nämlich die, dass es ein Chlorammonium eigenthümlicher Art sei, in welchem ein Aeq. Wasserstoff des Ammoniums durch Platin ersetzt ist $= NH_3Pt + Cl$. Diese Ansicht repräsentirt die Ammoniumtheorie, welche in diesem speciellen Falle den Vorzug vor der früheren Ansicht hat, indem sie uns erklärt, warum diese Verbindung neutral ist, während man nach der anderen Anschauungsweise nicht begreift, weswegen das an und für sich neutrale Platinchlorür durch Hinzutreten von einem Aequivalent Ammoniak nicht basisch werde, sondern neutral bleibt.

Wenn wir nun das Chlor in dieser Verbindung durch Sauerstoff ersetzen, so erhalten wir NH_3Pt, O die zweite Base von Reiset, welche als Ammoniumoxyd betrachtet werden kann, in welchem ebenfalls ein Aeq. Wasserstoff durch Platin ersetzt ist, und die in ihren Verbindungen mit Säuren ganz folgerecht nur ein Aequiv. Säure sättigt, deren Chlorverbindung aber wiederum die Formel des Salzes von Magnus annimmt. Für die Zusammensetzung dieser Base und ihrer Salze würde die Ammoniumtheorie vollkommen genügen, wenn die erwähnte Base nicht im Stande wäre, ohne ihre Sättigungscapacität zu ändern, sich mit einem zweiten Aeq. Ammoniak zu verbinden und die erste Reiset'sche Base zu bilden. Die Zusammensetzung dieser Base aus einem Aeq. Platinoxydul und zwei Aeq. Ammoniak lässt sich nur mit Zwang dadurch nach der Ammoniumtheorie construiren, dass man eine Amidverbindung des Platins mit Ammoniumoxyd verbunden darin annimmt $= NH_2Pt, NH_4O$, eine Formel, welche keineswegs der typischen Zusammensetzung der Grundbasis, aus der sie hervorgehen musste, entspricht. Man hat ferner sich berechtigt geglaubt, annehmen zu können (Hugo Müller), dass in jenen Basen ein Ammoniumoxyd folgender Zusammensetzung vorkomme: $\left.\begin{matrix} H_4N \\ H_2 \\ Pt \end{matrix}\right\} N, O$, in welchem

ein Aeq. Ammonium ein Aeq. Wasserstoff in einem andern Ammonium ersetze, das mit Sauerstoff die Base bilde, und in welchem ein Ammoniak vorkomme, dessen eines Aeq. Wasserstoff durch Platin ersetzt werde. Ja, man ist noch weiter gegangen, man hat angenommen (Laurent und Gerhardt), dass zwei Aeq. Ammoniak, in welchem ein Aeq. H durch Pt ersetzt werde, sich in diesen Basen zu einem Aeq. eines polymeren Ammoniaks condensirt haben $= \left.\begin{matrix} H_5 \\ Pt \end{matrix}\right\} N_2$, das sich in den Sauerstoffsalzen mit einem Aeq. HO und einem Aeq. Säure, in der Chlorverbindung mit einem Aeq. Salzsäure verbunden habe, und so die Salze der ersten Reihe von Reiset bilde. Aber die Spitze der phantasiereichen Combination Gerhardt's bildet die Annahme eines solchen polymeren Ammoniaks, in welchem sogar zwei Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Platin, d. h. durch zwei halbe Aequivalente, welche er Platinicum nennt, ersetzt werden sollen. Diese nicht glücklichen Versuche, die Zusammensetzung der Platinbasen zu eruiren, in welchen die willkührlichsten Voraussetzungen zu Hülfe genommen sind, geben die sprechendsten Beweise von der Unzulässigkeit der Ammoniumtheorie in ihrer Anwendung auf die Platinbasen und sind die Folge davon gewesen, dass man bisher nicht versucht hat, das in Beziehung der Basicität gleich berechtigte Glied der Verbindung, das Platinoxydul mit in die Betrachtung zu ziehen. Nicht allein die unübereinstimmenden Formeln, welche diesen Basen von den verschiedenen Chemikern gegeben worden, verdächtigen diese Theorie in ihrer derartigen Anwendung, sondern auch die Thatsachen sprechen dagegen. Wenn man nämlich der zweiten Base von Reiset die Formel NH_3Pt, O giebt, so muss die Chlorverbindung derselben NH_3Pt, Cl das Salz von Magnus sein. Wird nun dieses Salz sehr lange mit einem Ueberschuss von Ammoniak behandelt, so erhält man die Chlorverbindung der ersten Base von Reiset, nämlich $PtCl + 2NH_3$, welche aus der früheren durch Aufnahme von noch einem Aeq. Ammoniak entstanden ist. Diese Verbindung muss nach der Ammoniumtheorie durch folgende Formel: NH_2Pt, NH_4, Cl ausgedrückt werden, was

mit der Bezeichnungsweise des früheren Salzes in gar keinem Zusammenhange steht, denn man sieht nicht ein, wie es zugeht, dass ein schon gebildetes Ammonium, in welchem H durch Pt ersetzt ist, durch Aufnahme von Ammoniak in Platinamid und gewöhnliches Ammonium metamorphosirt werden soll. Eben so wenig sieht man ein, wie, wenn die Chlorverbindung der ersten Base von Reiset NH_2Pt, NH_4, Cl sich mit Platinchlorür verbindet und zu dem Salze von Magnus wird, aus einer Amidverbindung des Platins nun durch ein Chlormetall ein metallhaltiges Ammonium gebildet werde. Es würde auf alle Fälle consequenter sein, die Formeln der mit zwei Aeq. Ammoniak verbundenen Platinbasen nach der Ammoniumtheorie auf folgende Weise zu schreiben: $NH_3, N\frac{H_3}{Pt}, O$, wodurch der Grundtypus unverändert bliebe und alle Basen eine gemeinschaftliche Herleitung hätten. Dabei würde man aber hinsichtlich der Sättigungscapacität wieder in Verlegenheit kommen. Stellt man nun die Frage auf, ob jene Formeln mit den Amidverbindungen des Platins diese Verlegenheit beseitigen, so wird man mit *Nein* antworten müssen; denn diese Amide, was sind sie anders als Ammoniake, in welchen das Platin eben so gut die Functionen des Wasserstoffs übernehmen kann, als in dem platinhaltigen Ammonium. Man sieht also, dass diese Formeln eigentlich das nicht leisten, was man von ihnen erwartet hat, und dass selbst nach der Ammoniumtheorie in diesen Basen ein Theil des Ammoniaks als nicht basisch, also in dieser Beziehung als *passiv* angenommen werden muss. Was von dem Theile gilt, kann auch auf das Ganze bezogen werden, und so könnte man den ganzen Ammoniakgehalt in diesen Basen als nicht basisch ansehen. Nur durch die Formeln von Müller und Gerhardt bewältigt man die Verlegenheit, in welche uns die Sättigungscapacität dieser Basen versetzt. Aber was berechtigt uns dieser Anschauungsweise beizutreten? Gewiss kein zureichender Grund!

Nehmen wir also diese gewagten Hypothesen nicht als Ausweg an, sondern befragen wir die Thatsachen, so ergiebt sich der für die Chemie wichtige Satz: *dass das*

Ammoniak in mehreren Verbindungen eine, in Beziehung seiner Basicität passive Rolle übernehmen und gleich dem Wasser, als basisches und nicht basisches Ammoniak fungiren kann.

Auf Grundlage dieses Satzes, der aus einer grossen Zahl von Thatsachen unwiderleglich hervorgeht, können die Platinbasen als *Verbindungen von passivem Ammoniak mit Metalloxyden angesehen werden, in welchen die Sättigungscapacität von dem Metalloxyde abhängig ist.* Nach dieser Anschauungsweise können die Formeln der Platinbasen nach einem und demselben Grundtypus entwickelt und alle Widersprüche, welche die frühere Ansicht mitbrachte, beseitigt werden. Zugleich werden die Formeln um Vieles vereinfacht, wie folgende Tabelle anschaulich macht.

Die zweite Base von Reiset, als Grundtypus	PtO, NH_3.
Sauerstoffsalze derselben (X bedeutet die Säure)	$PtO, NH_3 + X$.
Chlorverbindung	$Pt, NH_3 + Cl$ oder $PtCl + NH_3$.
Die erste Base von Reiset	$PtO, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$PtO, NH_3 + X$.
Chlorverbindung	$Pt, 2NH_3 + Cl$ od. $PtCl + 2NH_3$.
Base von Gerhardt	PtO_2, NH_3.
Sauerstoffs., a) basische	$PtO_2, NH_3 + X$.
b) neutrale	$PtO_2, NH_2 + 2X$.

In den Gros'schen Salzen vorkommende Verbindungen:

Base	$PtO_2, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$PtO_2, 2NH_3 + 2X$.
Chlorverbindung	$Pt, 2NH_3 + 2Cl$ od. $PtCl_2 + 2NH_3$.
Die Gros'schen Salze sind Doppelsalze d. angeführten Sauerstoffsalze mit der Chlorverbindung	$\left\{\begin{array}{l} PtO_2, 2NH_3 + 2X. \\ Pt, 2NH_3 + 2Cl. \end{array}\right.$
Chlorverbindung von Gros	$\left\{\begin{array}{l} Pt, 2NH_3 + 2Cl \\ Pt, 2NH_3 + 2Cl \end{array}\right. = PtCl_2, 2NH_3$.
Base a) von Skoblikoff	IrO, NH_3.
Schwefelsaures Salz	$IrO, NH_3 + SO_3$.
Chlorverbindung	$Ir, NH_3 + Cl$ oder $IrCl, NH_3$.

Base b) von Skoblikoff	$IrO, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$IrO, 2NH_3 + X$.
Chlorverbindung	$Ir, 2NH_3 + Cl$ oder $IrCl, 2NH_3$.
Doppelsalze	$IrO_2, 2NH_3 + 2X$. $Ir, 2NH_3 + 2Cl$ od. $IrCl_2 + 2NH_3$.
Base a) von Hugo Müller	PdO, NH_3.
Sauerstoffsalze	$PdO, NH_3 + X$.
Chlorverbindung	$Pd, NH_3 + Cl$ oder $PdCl + NH_3$.
Base b) von Hugo Müller	$PdO, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$PdO, 2NH_3 + 2X$.
Chlorverbindung	$Pd, 2NH_3 + Cl$ od. $PdCl + 2NH_3$.

Die Salze von Rajewski würden sehr gut in diese Formeln gebracht werden können, wenn man nur einige Correcturen an den Resultaten der Analysen anwenden dürfte. Offenbar sind diese Salze denen von Gros analog zusammengesetzt, und zwar Doppelsalze, in welchen jedoch die Menge des Sauerstoffsalzes gegen die Chlorverbindung vorwaltet. Mehrere von Gerhardt aufgestellte Salze scheinen Verbindungen von Platinoxyd-Monoammoniaken mit Biammoniaken zu sein.

Diese von mir gewählten Formeln sind keineswegs neu; sie sind von mehreren Chemikern schon früher, namentlich von Leopold Gmelin in seinem Handbuche angewendet worden, ohne dass man ihnen den Sinn beilegte, den ich damit verbinde.

Die Betrachtung der Zusammensetzung der Platinbasen nach obigen Formeln und Principien giebt uns auch Rechenschaft über die Entstehung der Salze von Gros, während die frühere Ansicht uns dabei vollkommen im Unklaren liess. Wie soll man sich die Entstehung einer Amidverbindung durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Salz von Magnus vorstellen? Bei Annahme unserer Formel liegt die Erklärung an der Hand. Die Salpetersäure verwandelt das Chlorür des Magnus'schen Salzes theils in Chlorid, theils in ein Sauerstoffsalz, das Platinoxyd enthält, ganz so, wie es auf das einfache Chlorür einwirken würde. Schon aus diesem Grunde haben die gegebenen Formeln mehr Wahrscheinlichkeit für sich, als

die früheren, aber es ist noch ein anderer Grund vorhanden gewiss zu sein, dass Platinoxyd und Chlorid darin vorkommen, denn lässt man auf diese Verbindung Schwefelhydrogen einwirken, so scheidet sich Schwefel aus, was auf eine Reduction eines höheren Oxydes in ein niederes hinweist. Es erklärt sich ferner die von Reiset bemerkte Thatsache, dass die Chlorverbindung seiner Base $PtCl,2NH_3$ durch Einwirkung von Chlor in die Chlorverbindung der Base von Gros übergeführt wird in $PtCl_2,2NH_3$, d. h. aus dem Chlorür in die Chloridverbindung, was nach den gegebenen Formeln so einfach und klar ist. Eben so klar wird endlich das bekannte Factum, dass die erste Base von Reiset $PtO,2NH_3$ durch Erhitzen in die zweite Base desselben, in PtO,NH_3 und Ammoniak NH_4 zerfällt.

Auch die Verbindungen des Ammoniaks mit einigen Sauerstoffsalzen unterstützen die aufgestellte Ansicht über den passiven Zustand desselben; besonders auffallend zeigt sich dieses in den neulich von Frémy dargestellten Verbindungen von einem Aeq. der Kobaltoxyde mit 2, 3, 4, 5—6 Aeq. Ammoniak, deren Säuregehalt sich stets nach der Sauerstoffmenge des Metalloxydes, keineswegs aber nach der Aequivalentenzahl des Ammoniaks richtet. Unter diesen finden sich einige, namentlich von den Formeln: $Co_2O_3,5NH_3+3NO_5$ und $Co_2O_3,5NH_3+3SO_3$, welche ebenso zusammengesetzt sind, als die gleichnamigen, von mir dargestellten Salze der Rhodium- und Iridiumbase, ferner $Co_2O_3,6NH_3+3NO_5$, $Co_2O_3,6NH_3+3SO_3$ und die Chlorverbindung $Co_2,6NH_3+3Cl$. In allen diesen Salzen richten sich, wie gesagt, die Säureäquivalente nach den Sauerstoffäquivalenten des Kobaltoxydes. Aus den Mittheilungen Frémy's geht nicht hervor, ob diese Salze neutral gewesen seien; meine Salze hingegen sind vollkommen neutral und ihre ammoniakhaltigen Basen lassen sich auf andere Säuren übertragen, was unzweideutig beweist, dass hier das Ammoniak, in Beziehung seiner Basicität, eine passive Rolle spielt. Auch das schwefelsaure Kupferoxydammoniak, dessen Formel nach dieser Ansicht $= CuO,2NH_3+SO_3+HO$ geschrieben werden muss, gehört höchst wahrscheinlich zu dieser Gruppe von Verbindungen, abgesehen davon, dass

es basisch reagirt. Diese Reaction ist davon abhängig, dass das Salz sich stets in einem Zersetzungszustande befindet und ununterbrochen geringe Antheile freien Ammoniaks aushaucht, bis es vollkommen zersetzt ist.

Die von Millon aufgestellte Quecksilberbase

$$NH_2Hg, 3HgO, 3HO,$$

scheint für den ersten Blick meiner Ansicht zu widersprechen, da sie nur ein Aeq. Säure sättigt, bei genauerer Prüfung aber kann sie sogar als Beleg dafür dienen. Hier haben wir es nun wirklich mit einer Amidverbindung zu thun, wenn anders die Analysen der Sauerstoffsalze, was nicht zu bezweifeln ist, richtig sind. Aber dieses Amid muss nach unseren gegenwärtigen Erfahrungen als ein Ammoniak betrachtet werden, in welchem ein Aeq. H durch Hg ersetzt ist. Es spielt hier ganz ohne Zweifel eine passive Rolle, denn die drei Aeq. des Quecksilberoxydes bilden mit Sauerstoffsäuren die so gewöhnlichen basischen Salze mit einem Aeq. Säure, welche man früher Turpethe nannte. Es sind also die Millon'schen Salze nichts anderes als mit Quecksilberoxyd verbundene Turpethe.

Sollten nun, dieser Betrachtung ungeachtet, noch einige Zweifel über die Richtigkeit meiner aufgestellten Ansicht obwalten, so wird die Existenz der neuen Basen und ihrer Salze jeden Zweifel, wie ich hoffe, beseitigen.

Die Formeln dieser Körper sind folgende:

Rhodiumbase	$Rh_2O_3, 5NH_3$.
Die Chlorverbindung	$Rh_2, 5NH_3 + Cl_3$ oder $Rh_2Cl_3 + 5NH_3$.
Kohlensaures Salz	$Rh_2O_3, 5NH_3 + 3CO_2$.
Schwefelsaures Salz	$Rh_2O_3, 5NH_3 + 3SO_3$.
Salpetersaures Salz	$Rh_2O_3, 5NH_3 + 3NO_5$.

—

Iridiumbase	$Ir_2O_3, 5NH_3$.
Chlorverbindung	$Ir_2, 5NH_3 + 3Cl$ oder $Ir_2Cl_3 + 5NH_3$.
Kohlensaures Salz	$Ir_2O_3, 5NH_3 + 3CO_2$.
Schwefelsaures Salz	$Ir_2O_3, 5NH_3 + 3SO_3$.
Salpetersaures Salz	$Ir_2O_3, 5NH_3 + 3NO_5$.

Diese Salze lassen sich auf keine Weise nach der Ammoniumtheorie in Formeln ausdrücken; sie beweisen auf das Entschiedenste die beiden Hauptsätze meiner Ansicht: die *Passivität des Ammoniaks* in diesen Verbindungen und die *Abhängigkeit der Sättigungscapacität der Basen von dem Metalloxyde.* Die Zahl der in diese Körper hineintretenden Aequivalente des Ammoniaks ist keine zufällige; sie richtet sich nach der Zahl der Wasseräquivalente, die in die Hydrate der Metalloxyde oder der Metallsalze hineintreten, welche die Componenten dieser Verbindungen sind: so wird aus dem Rhodiumsesquioxydul-Hydrat $Rh_2O_3 + 5HO$ die Base $Rh_2O_3 + 5NH_3$; aus dem salpetersauren Kobaltoxydul $CoO, NO_5 + 5HO$ das Salz $CoO, NO_5 + 3NH_3, 2HO$. Es lassen sich für's Erste die Beispiele nicht bedeutend vermehren, da uns die Zusammensetzung der Componenten, was ihren Wassergehalt anlangt, noch nicht genau bekannt ist, allein die Zukunft wird noch mehrere Belege dafür auffinden. — Ich habe hier nicht die Einzelnheiten meiner Untersuchungen mitgetheilt, weil sie für einen Bericht zu voluminös ausfallen würden und weil ich die Absicht habe, diese Details mit noch anderen Untersuchungen in einer kleinen Schrift: *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, welche nächstens erscheinen wird, mitzutheilen.

XXI.
Ueber die Verbindungen des Chlors mit Jod.

Von

Julius Trapp.

(Bullet. de St. Pétersbourg.)

Es existiren, wie bekannt, zwei Verbindungen von Chlor mit Jod, — das *Jodsuperchlorür* oder *Dreifach-Chlorjod* und das *Jodchlorür* oder *Einfach-Chlorjod.*

Das Dreifach-Chlorjod wird erhalten, wenn man über schwach erwärmtes Jod trocknes Chlorgas so lange leitet, bis alles Jod sich in einen krystallinischen Körper von schön gelber Farbe verwandelt hat. Dieses starre Chlorjod sublimirt in gelben Nadeln und im Gefässe, worin es aufbewahrt wird, bilden sich mit der Zeit schön gelbe, vollkommen durchsichtige grosse rhombische Tafeln, welche, wie überhaupt diese Verbindung, an der Luft zerfliessen, bei 25° C. schmelzen, sich in Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse lösen. Der Geruch des gelben Chlorjods ist höchst durchdringend, stechend, zu Thränen und Husten reizend, der Geschmack stark adstringirend und etwas sauer. Die wässrige Lösung sieht gesättigt gelb aus, reagirt stark sauer und hat einen nur schwachen Geruch im Vergleich mit der festen Verbindung. Die weingeistige Lösung, ebenfalls gelb gefärbt, giebt bei der Destillation eine, angenehm nach Chloral und Essigäther riechende Flüssigkeit.

Das Dreifach - Chlorjod wurde mit Aetzkalilösung behandelt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, alsdann geglüht, um das chlor- und jodsaure Kali in Chlor- und Jodkalium umzuwandeln, zuletzt in Wasser gelöst und mit salpetersaurer Silberlösung das Chlor und Jod als Chlor- und Jodsilber niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde mit verdünnter Salpetersäure gehörig ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen.

Das geschmolzene Chlor- und Jodsilber wurde analysirt, indem es durch Chlorgas in einer Kugelröhre in Chlorsilber zersetzt ward.

Das erste Mal wurden genommen 2,860 Grm. $AgCl + AgJ$.
Nach der Zersetzung mit Chlor
blieben 2,478 Grm. $AgCl$.

Unterschied 0,382

Das zweite Mal wurden genommen 4,490 Grm. $AgCl + AgJ$.
Nach der Zersetzung mit Chlor
blieben 3,860 Grm $AgCl$.

Unterschied 0,630

Berechnet man aus diesen Unterschieden nach den in den Handbüchern von Rose*) und Fresenius für diese indirecte Bestimmung des Jods angegebenen Methoden die relativen Mengen von Jod und Chlor, so ergiebt sich das Verhältniss der Aequivalente wie 1 zu 3, und die Formel des gelben Chlorjods ist also JCl_3.

Die zweite Verbindung von Chlor und Jod, das Einfach-Chlorjod, wird erhalten, wenn man über trockenes Jod nur so lange trockenes Chlorgas leitet, bis sich eine flüssige Verbindung gebildet hat.

Oder, behandelt man Jod mit concentrirtem Königswasser, schüttelt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether, welcher das Chlorjod aufnimmt, giesst alsdann die ätherische Lösung ab, wäscht sie einige Male mit Wasser und lässt zuletzt den Aether freiwillig verdunsten, so bleibt flüssiges Chlorjod rein zurück (Bunsen).

Das Einfach-Chlorjod bildet eine ölige Flüssigkeit von rothbrauner Farbe; es riecht stechend nach Chlor und Jod, reizt die Augen heftig, schmeckt beissend und stark zusammenziehend, färbt die Haut dunkelgelb und erregt Schmerzen auf derselben.

In Wasser ist es nicht löslich, sondern fällt zuerst in öligen Tropfen darin zu Boden, alsdann scheidet sich Jod ab und die wässrige Lösung enthält Chlor- und Jodwasserstoff, so wie auch Jodsäure. In Weingeist und Aether ist das Einfach-Chlorjod leicht löslich, die Lösungen haben eine gesättigt gelbe Farbe.

Das flüssige Einfach-Chlorjod wurde zur Analyse eben so behandelt wie das Dreifach-Chlorjod.

Das erste Mal wurden genommen 1,894 Grm. $AgCl + AgJ$.
Nach der Zersetzung mit Chlor
blieben 1,426 Grm. $AgCl$.

Unterschied 0,468

---

*) In der neuesten Auflage von H. Rose's Handb. d. analyt. Chemie von 1851 ist Th. II. pag. 611 der Multiplicator für diese Rechnung falsch angegeben; er beträgt nicht 1,682 sondern 1,388.

Das zweite Mal wurden genommen 2,824 Grm. AgCl + AgJ.
Nach der Zersetzung mit Chlor
blieben 2,140 Grm. AgCl.

Unterschied 0,684

Das dritte Mal wurden genommen 3,7405 Grm. AgCl + AgJ.
Nach der Zersetzung mit Chlor
blieben 2,8455 Grm. AgCl.

Unterschied 0,8950

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich das Verhältniss der Aequivalente des Jods und Chlors wie 1 zu 1 und die Formel des flüssigen Chlorjods ist also JCl.

(Zwei dieser Analysen wurden mit dem durch Einwirkung von Chlorgas auf Jod, die dritte aber mit dem durch Einwirkung von Königswasser auf Jod erhaltenen Einfach-Chlorjod ausgeführt).

Eine dritte, in schönen rothbraunen Krystallen erhaltene, bisher nicht bekannte Verbindung von Chlor mit Jod wird dargestellt, wenn Jod in einer Retorte bis zum Schmelzen erwärmt und dann ein rascher Strom trocknen Chlorgases in den Joddampf geleitet wird. Es muss hiebei besonders beobachtet werden, dass erstlich während des Einleitens von Chlorgas in die Retorte diese stark erwärmt wird; zweitens, dass nur so lange Chlorgas in den Joddampf geleitet wird, bis alles Jod in der Retorte verschwunden ist. Erwärmt man das Jod nicht stark, leitet man Chlorgas nicht schnell in den Joddampf, so erhält man sogleich einen grossen Theil der gelben Verbindung von Dreifach-Chlorjod. Ein sicheres Zeichen von der braunen krystallisirten Verbindung ist: dass sowohl der obere Theil der Retorte als auch der ganze Hals derselben und die Vorlage von einem dicken *rothbraunen* Dampf erfüllt werden. Als Vorlage wurde ein Stöpselglas genommen, worin nach dem Erkalten die Jodverbindung krystallisirt. Die Darstellung dieses Chlorjods dauert nicht lange, selbst wenn mehrere Unzen Jod dazu genommen werden.

Die Eigenschaften dieses Chlorjods sind folgende:
krystallisirt in grossen, oft zolllangen und grösseren Prisı
und Tafeln, von schöner hyacinthrother Farbe. Die Kryst
sind vollkommen durchsichtig, sehr glänzend, beson
bei Kerzenlicht; sie schmelzen bei 25° C. zu einer öli
Flüssigkeit von rothbrauner Farbe. Im Kalten erha
sich die Krystalle sehr gut und wachsen treppenför
besonders an den Wänden des Gefässes, worin sie au
wahrt werden, so dass das Innere desselben oft ganz
schönen Krystallen bedeckt ist.

Dieses Chlorjod ist sehr flüchtig, färbt organische St
ziemlich dauernd und intensiv braun. Der Geruch
höchst unangenehm, reizend, stärker und abweichend
Chlor und Jod. In Wasser löst sich dieses Chlorjod n
vollständig, es scheidet sich Jod in feinen Nadeln aus
die Flüssigkeit reagirt stark sauer. In Weingeist
Aether löst sich das krystallisirte Chlorjod leicht mit
sättigt brauner Farbe, die Lösungen reagiren sauer
riechen viel schwächer als der feste Körper. Bei der De
lation der weingeistigen Lösung geht eine gelb gefä
Flüssigkeit zuerst über, alsdann entwickeln sich viol
Dämpfe von Jod, welches sich im Retortenhalse in na
förmigen Krystallen absetzt. Die weingeistige Lösung (1
dieses Chlorjods in 3 Th. Weingeist von 95 p. C.) mit k
lensaurem Kali destillirt, giebt ein farbloses Destillat
sehr angenehmem ätherischen Geruch und süssem, zugl
ätherischen Geschmack. Wasser scheidet Nichts aus die
Destillat ab, es scheidet sich aber das Wasser selbst
nimmt die untere Schicht des Gemisches ein.

Zur Analyse wurde dieses Chlorjod gleich den bei
andern Verbindungen behandelt.

Das erste Mal wurden genommen 1,383 Grm. AgCl + A
Nach der Zersetzung mit Chlorgas
blieben 1,058 Grm. AgCl.

Unterschied 0,325

Das zweite Mal wurden genommen 2,524 Grm. AgCl + A
Nach d. Zersetz. mit Chlor blieben 1,936 Grm. AgCl.

Unterschied 0,588

Das dritte Mal wurden genommen 2,638 Grm. $AgCl + AgJ$.
Nach der Zersetzung mit Chlor
blieben . 2,022 Grm. $AgCl$.

Unterschied 0,616

Aus diesen Unterschieden ergiebt sich aber das Verhältniss der Aequivalente des Jods und Chlors eben so wie bei der vorhergehenden Verbindung wie 1 zu 1. Das krystallisirte rothbraune Chlorjod ist also nach der Formel JCl zusammengesetzt und mit dem flüssigen Chlorjod isomer.

Da der Unterschied bei der Bereitung des krystallisirten und des flüssigen Einfach-Chlorjods einzig und allein darin besteht, dass ersteres bei heftiger Erwärmung des Jods (und schneller Einwirkung von Chlorgas) gebildet wird, so wollte ich versuchen, ob nicht vielleicht die flüssige Verbindung durch den Einfluss der Wärme in die feste übergehe. Das flüssige Einfach-Chlorjod wurde daher in einer starken zugeschmolzenen Röhre im Oelbade bis 120° und sogar bis 180° C. erhitzt, blieb aber nach dem Erkalten flüssig und war *nicht* in das krystallisirte übergegangen.

XXII.

Ueber zwei Darstellungsmethoden des Aluminium und über eine neue Form des Silicium.

Von

Henri Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. XXXIX, p. 321.)

Das Aluminium, welches ungefähr zu 25 p. C. in den gewöhnlichsten Thonarten enthalten ist, ist ein zur Anwendung ganz vorzüglich geeignetes Metall. Alles was ich früher in Folge meiner ersten Untersuchungen veröffentlicht habe, ist durch meine neuen Versuche, die ich

mit beträchtlicheren Mengen anstellen konnte, bestätigt worden. Grosse Medaillen, die ich habe schlagen lassen, und Platten, die ich fertigen liess, haben an der Luft keine Veränderung erlitten, und kleine Barren sind seit mehreren Monaten täglich angefasst worden, ohne ihren Glanz zu verlieren. Das Metall ist so wenig oxydirbar, dass es der Einwirkung der Luft in einer bis zur Temperatur der Goldprobe erhitzten Muffel widersteht. Beim Coupelliren brennt das Blei und schmilzt die Bleiglätte neben dem Aluminium, dessen Eigenschaften unverändert bleiben. Wenn es sich mit Blei legirte, so würde man letzteres unbedingt abtreiben können.

Das Aluminium leitet die Elektricität acht Mal besser als Eisen und folglich eben so gut oder besser noch als Silber.

Sollen, indem man dem Aluminium seine Stelle unter den Metallen anweist, die Principien der Classification Thénard's beibehalten werden, so ist dies Metall nicht, wie bisher neben dem Magnesium, Zink*) und Mangan anzuführen, sondern es ist mit dem Chrom, Eisen, Nickel und Kobalt zusammenzustellen. Letztere werden sämmtlich von schwacher oder concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen, mit welchen sie *passiv* werden. Diese Passivität tritt bei dem Aluminium und Chrom sehr entschieden hervor, deren Protoxyde (wenn das Aluminium ein solches hat) sehr unbeständig sind, bei dem Eisen offenbart sie sich nur in dem Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure, indem dies mit letzterer kein Protoxyd bilden kann;

*) Man wird mir gestatten, das Zink neben das Magnesium zu stellen, denn Zink zersetzt bei 100° merklich Wasser, und ausserdem ist das reine Zinkoxyd, der gewöhnlichen Annahme entgegen, durch Wasserstoff nicht reducirbar, in welchem es sich unter Bildung von künstlichem Galmei verflüchtigt; letzterer bildet Krystalle, an welchen man die rhomboëdrische Zuspitzung des Zinkoxyds erkennt. Vor zwei Jahren habe ich eine analytische Methode veröffentlicht, welche auf dieser Eigenschaft des Zinks beruht. Debray hat dieselbe durch zahlreiche Versuche geprüft und ausserdem gefunden, dass das Zinkoxyd der reducirenden Wirkung des Sumpfgases widersteht, in welchem es sich vollständig verflüchtigt.

bei Kobalt und Nickel zeigt sie sich nur in geringem Grade, insofern die Sesquioxyde derselben unbeständig sind und nur schwer Verbindungen eingehen. Diese beiden Metalle bilden den Uebergang zum Mangan. Ich werde später auf diese Analogien zurückkommen, welche eine neue Idee über die Passivität geben.

Das Aluminium amalgamirt sich eben so wenig wie das Eisen mit dem Quecksilber, und nimmt kaum Spuren von Blei auf. Mit Kupfer giebt es leichte, sehr harte und sehr weisse Legirungen, selbst wenn das Kupfer 25 p. C. vom Gemisch beträgt. Ganz besonders ist es durch die Fähigkeit charakterisirt, mit Kohle und besonders mit Silicium eine graue, körnige und brüchige Verbindung (Gussaluminium) zu geben, die sehr leicht krystallisirt erhalten wird. Die Spaltungsflächen scheinen sich unter rechten Winkeln zu schneiden.

Wird dieses Gussmetall mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so beweist der unangenehme Geruch des entweichenden Wasserstoffgases die Gegenwart des Kohlenstoffs. Vorzüglich aber enthält es Silicium, welches sich im reinen Zustande abscheidet, wenn man concentrirte, kochende Chlorwasserstoffsäure fortgesetzt einwirken lässt. Es scheint mir unzweifelhaft, dass das Silicium in dem Gussaluminium sich in demselben Zustande findet, als die Kohle in dem grauen Gusseisen, ein Zustand, der zwar noch wenig bekannt ist, über den jedoch meine Untersuchungen über das Aluminium, wie ich hoffe, einigen Aufschluss ertheilen werden.

Dies Silicium bildet glänzende, metallische Platten, die den Platinfeilspähnen sehr ähnlich sind, und in dieser Form unterscheidet es sich wesentlich von dem Silicium, welches Berzelius beschrieben hat. Doch halte ich das Silicium nicht für ein wirkliches Metall, ich glaube vielmehr, dass sich diese neue Form des Siliciums zu dem gewöhnlichen Silicium eben so verhält, wie der Graphit zum Kohlenstoff. Dieser Körper besitzt bei einer grösseren Unveränderlichkeit alle chemischen Eigenschaften, welche Berzelius dem bei der unvollständigen Verbrennung des gewöhnlichen Siliciums bleibenden Rückstande

zuschreibt. Um eine Idee von dieser Indifferenz gegen die Einwirkung der kräftigsten Reagentien zu geben, führe ich an, dass das neue Silicium im Sauerstoffstrome zum Weissglühen erhitzt werden kann, ohne an Gewicht zu verlieren und ohne wie das Kohlenstoffsilicium Kohlensäure zu geben; dass es der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure widersteht und sich nur in einer Art Königswasser, die aus Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure besteht, auflöst. Geschmolzenes Kali verwandelt es in Kieselsäure, doch muss die Einwirkung sehr lange fortgesetzt werden, wenn die Umwandlung vollständig sein soll.

Es leitet die Elektricität wie der Graphit.

Das Gussaluminium, aus welchem ich das Silicium abschied, enthält über 10 p. C. an demselben. Es scheint, dass sich bei Darstellung jenes Gussmetalls das Silicium im *status nascens* befinden muss; denn wird Aluminium in Thontiegeln geschmolzen, so greift es die Wände derselben an*), macht das Silicium frei, verbindet sich aber nicht mit demselben; das Metall hat seine Hämmerbarkeit unverändert behalten und man findet im Tiegel ein chocoladenbraunes Pulver, welches mit dem Silicium von Berzelius fast identisch ist. Ich werde später zeigen, dass dieses Gussmetall das erste Produkt ist, welches sich bei der Wirkung der Säule auf Chloraluminium und Chlorsilicium bildet, welche in den unreinen Stoffen, die man der Zersetzung unterwirft, immer nebeneinander vorkommen.

Ich theile hier nur zwei Darstellungsmethoden mit, die einzigen, die ich genau kenne und oft ausgeführt habe.

I. *Gewinnung mittelst Natrium.* Man bringt in eine dicke Glasröhre von 3 bis 4 Centimeter Durchmesser 200 bis 300 Grm. Aluminiumchlorür, welches man zwischen zwei Asbestpfropfen einschliesst, leitet trocknes reines Wasserstoffgas durch und erhitzt mittelst einiger Kohlen, um die Chlorwasserstoffsäure, das Chlorsilicium und den Chlorschwefel, mit welchen das Chloraluminium immer imprägnirt

---

*) Ich stelle mir jetzt aus geglühter Thonerde, welche mittelst gelatinöser Thonerde plastisch gemacht ist, Tiegel dar, die unschmelzbar sind und nicht angegriffen werden.

ist, zu vertreiben. Darauf bringt man in die Glasröhre möglichst grosse Schiffchen, deren jedes einige Grammen zwischen Fliesspapier getrocknetes Natrium enthält. Ist die Röhre mit Wasserstoffgas gefüllt, so schmilzt man das Natrium und erhitzt das Chloraluminium, welches destillirt und sich unter Weissglühen, das nach Belieben regulirt werden kann, zersetzt. Die Operation ist beendigt, wenn alles Natrium verschwunden ist und das gebildete Chlornatrium genug Chloraluminium absorbirt hat, um mit demselben gesättigt zu sein. Das Aluminium ist dann von einem Doppelsalz von Chlor mit Aluminium und Natrium eingeschlossen, welches sehr leicht schmelzbar und flüchtig ist. Man nimmt die Schiffchen aus der Glasröhre, bringt sie in eine Porzellanröhre, welche mit einem Vorstoss versehen ist, und leitet durch diese einen Strom trocknes und luftfreies Wasserstoffgas. Darauf erhitzt man bis zum Rothglühen, das Chloraluminium-Chlornatrium verflüchtigt sich unverändert und wird in dem Vorstoss aufgefangen; nach der Operation findet man in jedem Schiffchen alles Aluminium zu einer oder höchstens zu zwei dicken Kügelchen zusammengeschmolzen. Man wäscht sie in Wasser, welches noch etwas sauer reagirendes Salz und braunes Silicium wegnimmt. Um sie zu einem einzigen Stück zusammenzuschmelzen, bringt man sie nach dem Reinigen in eine Porzellanschale und fügt etwas von dem bei der vorigen Operation destillirten Chloraluminium - Chlornatrium als Schmelzmittel hinzu. Die Schale wird in einer Muffel wenigstens bis nahe zum Schmelzpunkt des Silbers erhitzt, wobei die Kügelchen zu einem glänzenden Stück zusammenschmelzen, das man erkalten lässt und wäscht. Man muss endlich das Metall in einem bedeckten Porzellantiegel so lange geschmolzen erhalten, bis die Dämpfe jenes Doppelsalzes, mit welchen das Metall immer imprägnirt bleibt, vollkommen verschwunden sind. Das Metallstück ist mit einer schwachen Thonerdeschicht, die sich in Folge theilweiser Zersetzung des Schmelzungsmittels bildet, überzogen.

Man könnte das Natrium durch den Dampf desselben, den man leicht erhält, ersetzen; ich werde aber später auf

eine Modification des eben beschriebenen Apparats zurückkommen, welche eine Anwendung dieser Darstellungsmethode gestattet.

II. *Gewinnung mittelst der Säule.* Es ist mir nicht gelungen, das Aluminium mittelst der Säule aus wässrigen Flüssigkeiten zu erhalten, ich würde dies sogar für unmöglich halten, wenn nicht die glänzenden Versuche von Bunsen über die Darstellung des Baryums meine Ueberzeugung erschütterten.

Die Darstellung des Aluminiums mittels des elektrischen Stroms gelingt jedoch bei Anwendung des schon erwähnten Doppelsalzes: Chloraluminium-Chlornatrium (Al_2Cl_3, NaCl)*). Man mischt zu dem Zwecke 2 Gewichtstheile Chloraluminium mit 1 Theil trocknem gepulverten Chlornatrium in einer ungefähr bis 200° erhitzten Porzellanschale. Bald geht die Verbindung unter Wärmeentwicklung vor sich und man erhält eine bei 200° sehr leichtflüssige Verbindung, die bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist. Man bringt sie in einen glasirten Porzellantiegel, den man mittelst einiger Kohlen nahe bei 200° erhält. Auf einem Platinblech, welches den negativen Pol bildet, schlägt sich ein Gemenge von Aluminium und Kochsalz in Form einer graulichen Kruste nieder. Der positive Pol besteht in einem vollkommen trocknen, porösen Gefässe, welches geschmolzenes Chloraluminium-Chlornatrium enthält, und in welches ein, die Elektricität zuführender Kohlencylinder**) getaucht ist. An diesen Pol begeben sich das Chlor und ein wenig Chloraluminium, das aus der Zersetzung des Doppelsalzes hervorgeht. Dieses Chlorür würde sich verflüchtigen und verloren gehen, wenn man nicht Kochsalz

*) Diese merkwürdige Verbindung, welche einen Spinell mit Natron als Basis repräsentirt, in der Chlor an die Stelle des Sauerstoffs getreten ist, bildet den Typus einer grossen Anzahl analoger Verbindungen, die ich gegenwärtig untersuche, um sie mit den entsprechenden mineralischen Sauerstoffverbindungen zu vergleichen.

**) Die dichteste Kohle löst sich sehr schnell im Bade auf und setzt sich pulverförmig ab, daher die Nothwendigkeit eines porösen Gefässes.

in das poröse Gefäss brächte. Das nicht flüchtige Doppelsalz wird wieder gebildet und die Dämpfe entweichen. Nur eine geringe Anzahl von Elementen ist zur Zersetzung des Doppelsalzes erforderlich; schon zwei genügen.

Man entfernt das Platinblech, wenn es mit metallhaltigem Niederschlag hinreichend bedeckt ist, lässt es erkalten, zerbricht die Salzmasse schnell und bringt das Blech auf's Neue in den Strom. Die abgeblätterte rohe Masse wird in einem Porzellantiegel, den man in einen Thontiegel stellt, geschmolzen und nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; dadurch wird ein grosser Theil des Kochsalzes gelöst und man erhält ein graues Metallpulver, das man durch mehrmaliges Schmelzen unter Zusatz von dem oft erwähnten Doppelsalz zu einem Metallkönig vereinigt.

Die ersten Portionen des so erhaltenen Metalls sind in der Regel brüchig; sie sind das Gussaluminium, von welchem bereits die Rede gewesen ist. Man kann jedoch durch die Säule ein eben so reines Metall als durch Natrium erhalten, wenn man reines Chloraluminium anwendet. Und in der That entfernt man bei dieser letzten Methode mittelst Wasserstoff das Silicium, den Schwefel und selbst das Eisen, welches in Protochlorür, das bei der in Anwendung kommenden Temperatur nicht flüchtig ist, verwandelt wird, während alle diese Verunreinigungen in der Flüssigkeit, die man durch die Säule zersetzt, zurückbleiben, und mit den ersten Portionen des reducirten Metalls abgeschieden werden.

Nachschrift.

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 18. Septbr. bemerkt H. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend. XXXIX, pag.* 535), dass Bunsen einige Tage vor dem 14. August in Poggendorff's Annalen ein Verfahren zur Darstellung des Aluminiums mittelst der elektrischen Säule angegeben habe, welches mit der obigen von ihm am 14. Aug. bekannt gemachten Methode wesentlich übereinstimmt. Er

weist darauf hin, dass er zu jener Zeit, als er seine Methode veröffentlichte, unmöglich schon in Besitz der Abhandlung von Bunsen sein konnte, erinnert daran, dass er schon im März der Akademie vorläufig angekündigt habe, es sei ihm gelungen, das Aluminium ohne ein alkalisches Reductionsmittel zu isoliren, und beruft sich auf das Zeugniss vieler in der Wissenschaft wohl bekannter Männer, in deren Gegenwart er um dieselbe Zeit seine Versuche ausgeführt habe.

Sein Wunsch, der Akademie zugleich durch ihr Volumen interessante Proben vorlegen zu können, habe die Veröffentlichung seiner Methode verzögert.

XXIII.

Verbesserungen in dem Verfahren, koniplastische Abdrücke darzustellen.

Von

G. Osann.

(A. d. Verhandlungen d. Würzburger phys.-med. Gesellsch. Bd. V.)

(Vom Verf. mitgetheilt.)

In einer Abhandlung, welche in den Annalen d. Physik und Chemie von Poggendorff, Jahrgang 1841, enthalten ist, habe ich ein Verfahren bekannt gemacht, durch Compression von mit Wasserstoffgas reducirtem Kupfer auf Münzen und ähnliche Gegenstände metallische Abdrücke zu erhalten. Da man auch mit anderen Metallen dergleichen Abdrücke erhalten kann, und diese hierbei in einem äusserst feinen pulverigen Zustande angewendet werden, so habe ich dieser technischen Kunst (von κονία Pulver) den Namen Koniplastik gegeben.

Bei einem Verfahren, welches nicht blos den Zweck hat, einen empirischen Beweis zu liefern, sondern zugleich

eine Arbeit, an welche Ansprüche der Kunst erhoben werden, ist es durchaus nothwendig, alle einzelnen Operationen mit der grössten Sorgfalt auszuführen. Ich werde daher erst diese beschreiben und dann zu den neuen Verbesserungen des Verfahrens übergehen. — Das Material, womit man arbeitet, ist halb-kohlensaures Kupferoxyd. Ich stelle mir dies auf folgende Weise dar. Käuflicher Kupfervitriol wird in Wasser aufgelöst. Ein Viertel der Auflösung wird kochend mit kohlensaurem Natron gefällt und der erhaltene Niederschlag von halb-kohlensaurem Kupferoxyd ausgewaschen und getrocknet. Das Pulver wird in einen hessischen Tiegel gebracht und so stark erhitzt, bis es schwarz geworden ist, d. h. bis Kupferoxyd sich gebildet hat. Die übrige Flüssigkeit wird etwas mit Salpetersäure versetzt und gekocht, um das dabei befindliche Eisenoxydul zu oxydiren. Hierauf wird das erhaltene Kupferoxyd zur Flüssigkeit gethan und diese damit gekocht. Hierdurch werden die gewöhnlichen Beimischungen des Vitriols, namentlich Eisen und Zink, als Oxyde herausgefällt. Die Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht giebt dann einen zu diesem Zwecke reinen Kupfervitriol. Dieser wird nun in Wasser aufgelöst und kochend mit kohlensaurem Natron gefällt. Der erhaltene Niederschlag von halb-kohlensaurem Kupferoxyd wird gehörig ausgewaschen und vollkommen getrocknet.

Das zur Reduction nöthige Wasserstoffgas wird durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zink erhalten. Um es zu reinigen, wird es durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd und dann noch durch Kalkwasser geleitet. Man bringt nun in eine Glasröhre von etwa zwei Fuss Länge und $^3/_4$ Zoll Weite halb-kohlensaures Kupferoxyd, so dass die Röhre ungefähr zur Hälfte damit erfüllt ist. Durch Schütteln giebt man ihm eine solche Lage, das das Gas darüber hinwegstreichen kann. Die Röhre wird mit dem Gasapparat in horizontaler Richtung verbunden und Gas darüber geleitet. Nachdem dies ungefähr 5 Minuten darüber hinweggegangen ist, stellt man eine einfache Weingeistlampe unter die Röhre an das Ende, woselbst das Wasserstoffgas eintritt. Durch die Hitze der

Flamme wird theils die Kohlensäure ausgetrieben, theils das Kupferoxyd bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher es durch das Wasserstoffgas reducirt wird. Bei der Reduction erglüht das Kupferoxyd. So wie dieser Moment eingetreten ist, schiebt man die Lampe weiter und reducirt so die gesammte Menge des in der Röhre befindlichen halb-kohlensauren Kupferoxyds. So wie die Reduction beendet ist, lässt man die Röhre erkalten. Das darin enthaltene metallische Kupfer, welches sich leicht vom Glas ablöst, wird dann in ein trockenes Glas gebracht und zum Gebrauche aufbewahrt. Zwei Mengen halb-kohlensauren Kupferoxyds, welche sich nach der angegebenen Grösse der Glasröhre bemessen lassen, sind hinreichend, um einen Kupferabdruck einer Münze von 1″ bis 1½″ Durchmesser zu Stande zu bringen. Um den Abdruck zu bewerkstelligen, ist folgende Vorkehrung nöthig. Man lässt sich ein cylinderförmiges Holz von ungefähr 3″ Höhe und einem Durchmesser gleich dem der Münze anfertigen. Auf diesen werden einige Scheiben von Pappe gelegt, worauf dann die Münze gelegt wird. Das Ganze umgiebt man mit einem Zinkblech und befestigt es mit zwei Drähten, so dass es eine Hülle bildet. Das Zinkblech muss noch über die Münze hinausragen. Man siebt nun das metallische Kupfer durch einen Flor. Das, was zuerst durchgegangen ist, ist das feinste. Es wird auf die Münze gebracht und darauf vertheilt. Hierauf wird das später durchgesiebte darauf gebracht. Auf das Pulver legt man einige Scheiben von Eisen- oder Zinkblech, und bringt nun die Vorrichtung unter eine Presse. Man presst sie so stark zusammen, als es nur immer angeht. Nach der Zusammenpressung wartet man etwa eine Stunde und nimmt dann die Vorrichtung unter der Presse hervor. Bei dem Auseinandernehmen der einzelnen Theile findet man den Kupferabdruck mit ungemeiner Festigkeit an der Münze haftend. Es ist jetzt die Aufgabe, den Abdruck von der Münze zu trennen. Früher verfuhr ich hierbei auf mechanische Weise. Dies hat jedoch den Nachtheil, dass leicht eine Verletzung eintritt, wodurch die Zeichnung leidet. Diesen Uebelstand habe ich jetzt auf folgende Weise gehoben. Man bringt

ein Eisen- oder Kupferblech auf eine Vorrichtung, so dass es von unten mittelst einer Lampe erhitzt werden kann. Auf das Blech stellt man ein Schälchen mit Wasser und erhitzt so lange, bis das Wasser zum Kochen kommt. Hierauf entfernt man Schälchen und Lampe und legt die Münze mit dem Abdrucke darauf. Es erwärmt sich jetzt die Münze und dehnt sich etwas aus, der Kupferabdruck hingegen zieht sich etwas zusammen. Durch diese Ungleichheit in der Ausdehnung trennt sich der Abdruck von der Münze und kann nun davon abgenommen werden. Die Abnahme geschieht, nachdem beides erkaltet ist.

Man bringt jetzt den Abdruck in eine Kapsel von Kupferblech, um ihn darin zu glühen. Diese Kapsel besteht aus zwei viereckigen Stücken von Kupferblech, deren Ränder nach oben gebogen sind. Sie müssen von einer solchen Grösse sein, dass man sie ineinander schieben kann. Die innere Fläche, auf welche der Abdruck mit der Zeichnung gelegt wird, muss erst blank gemacht worden sein. Die Fugen der Kapsel werden von Aussen mit nassem Thon verstrichen. Früher hatte ich die Kapsel mit ihrem Inhalt ohne Weiteres in die glühenden Kohlen gebracht. Dies hatte öfters zur Folge, dass der Abdruck in derselben durch Senkung der Kohlen zum Rutschen kam, bevor er durchgebrannt war. Hierdurch löste sich leicht Etwas von den Rändern des Abdruckes ab, und die Arbeit misslang. Diesen Uebelstand kann man auf folgende Weise beseitigen. Man bringt in eine gewöhnliche Kohlenpfanne zu unterst glühende Kohlen, hierauf todte, und legt oben drauf in horizontaler Richtung die Kapsel. Die Erwärmung geschieht jetzt von unten und das Senken der Kapsel tritt nicht eher ein, als bis der Abdruck durchgeglüht ist. Ist er einmal durchgeglüht, so hat er eine solche Festigkeit erlangt, dass sich bei einer Bewegung derselben in der Kapsel keine Theile mehr losreissen. Nachdem die Kapsel erkaltet ist, öffnet man sie und nimmt den Abdruck heraus. Er sieht ungleich aus, am Rande ist er gewöhnlich grau von einer dünnen Schicht Kupferoxyd, das sich gebildet hat, dann kommt nach Innen eine concentrische Schicht, welche roth aussieht, und in der Mitte

erscheint er gelb. Um diese Ungleichheit der Färbung zu beseitigen, legt man den Abdruck in ein Porzellanschälchen, giesst Wasser darauf, und fügt ein Stückchen Weinstein hinzu. Man bringt jetzt das Wasser durch eine untergestellte Lampe zum Kochen. Die freie Säure des Weinsteins löst die dünne Oxydschicht auf der Oberfläche des Kupferabdrucks auf und das Kupfer erhält die ihm eigenthümliche Farbe in gleichmässiger Beschaffenheit.

Bei Ausführung dieses Verfahrens tritt ein in physikalischer Hinsicht ganz bemerkenswerther Umstand hervor. Der Abdruck zieht sich nämlich in der Hitze zusammen, ohne dass hierdurch die Zeichnung im Geringsten leidet. Die Erscheinung des Zusammenziehens bei Körpern, deren Theile sich lose berühren, ist nicht neu und in der Chemie unter dem Namen des Zusammensinterns bekannt. Von dieser Eigenschaft ist sogar bei dem Thon eine Anwendung gemacht worden zur Construction des Wedgewood'schen Pyrometers. Wir besitzen bis jetzt jedoch noch keine physikalische Theorie derselben, und es fehlt auch noch an einer umfangreichen Zusammenstellung aller hierher gehörigen Thatsachen, welche durchaus nothwendig wäre, um Einsicht in diese Erscheinung zu erhalten. Wenn man das koniplastische Verfahren mit dem galvanoplastischen vergleicht, so stellen sich folgende Vortheile zu Gunsten des ersteren heraus:

1) Man kann in einem Tage recht gut zwei Abdrücke von 1" bis 1½" Durchmesser anfertigen, während bei dem galvanoplastischen 4 bis 5 Tage nöthig sind, um einen Abdruck von solcher Dicke zu erhalten, dass man ihn bequem von der Münze abnehmen kann.

2) Man kann die Abdrücke beliebig dick machen. Hierzu ist bei dem galvanoplastischen Verfahren ein beträchtlicher Zeitaufwand nöthig.

3) Die Abdrücke sind schärfer als das Original, was daher kommt, dass sie sich während des Brennens zusammenziehen, ohne dass die Zeichnung dabei leidet.

4) Man kann Münzen vollkommen nachahmen; das

reducirte Kupfer wird zwischen zwei vertiefte Abdrücke gebracht und zusammengepresst. Man erhält dann einen Abdruck mit zwei erhabenen Seiten.

XXIV.
Notizen.

1) *Verhalten des Platins und Silbers in salpetersaurer Lösung.*

Bekanntlich löst sich Platin, wenn es mit Silber legirt ist, in Salpetersäure auf; aber man kennt sein Verhalten in dieser Lösung nicht. Als How (*Chem. Gaz.* No. 279, pag. 209) angeblich reine Silberreste mit Soda und Borax schmolz und den erhaltenen Regulus mit Salpetersäure behandelte, blieb ein schwarzbraunes Pulver zurück, welches Silber in nicht näher untersuchter Verbindung enthielt. Die saure Lösung wurde völlig zur Trockne gedampft und zum Vertreiben der überschüssigen Salpetersäure mässig erhitzt. Als der Rückstand in wenig Wasser gelöst wurde, blieb ein wenig gelbbraunes Pulver ungelöst und das Filtrat davon gab mit destillirtem Wasser verdünnt einen weissen Niederschlag, der sich nach einigen Tagen zu gelben Flocken ansammelte. Derselbe löste sich völlig in Ammoniak und grösstentheils in Essigsäure und Salpetersäure. In diesen sauren Lösungen gab Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber und in dem Filtrat davon befand sich eine beträchtliche Menge Platin. Wahrscheinlicher Weise bestand demnach der Niederschlag aus einem basischen salpetersauren Doppelsalz von Platin und Silber, denn die Flüssigkeit, aus welcher er sich absetzte, reagirte sauer.

---

2) *Die Schwefelquelle von Schöneck bei Segewold.*

Diese Quellen, fünf an der Zahl, liegen an der Aa in Liefland und entspringen nahe bei einander. Kersting

(Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, p. 158) hat die dem Gute Schöneck benachbarteste genauer untersucht und ihre Zusammensetzung in 1000 Th. folgendermassen gefunden:

		Zur Bestimmung verwendete Menge des Quellwassers.	
$\dot{K}\dddot{S}$	0,0153	113 Loth	
$\dot{Na}\dddot{S}$	0,0277		
$NH_3\dddot{S}$	0,0027	192 „	
$\dot{Ca}\dddot{S}$	0,0846		
CaCl	0,0023		
$\dot{Ca}\ddot{C}$	0,2605		
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,0740	56½ „	
$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,0077		
$\overline{\dddot{Al}}$	0,0017		
$\dddot{Si}$	0,0181		
Organ. Subst.	0,0139	64 „	In 1000 Cub.-Zoll bei
Salze zusammen	0,5085	18 „	+16° R. u. 28″ Bar.
HS	0,0056	160 „	3,333 Cub.-Zoll
$\ddot{C}$	0,1490	18 „	70,589 „

Die gasförmige $\ddot{C}$ reicht gerade hin, mit den Erden doppelt-kohlensaure Salze zu bilden. Jod, Salpetersäure konnten in je 20 Pfund, Lithion in 10 Pfund, Fluor, Quellsäure und Strontian in je 8 Pfund des Wassers nicht entdeckt werden.

Die Quelle giebt in 1 Secunde 3,96 Preuss. Pfunde Wasser von 1,00013 spec. Gew. und 5,2° R., bei 8° Lufttemperatur. Das Wasser ist klar, schmeckt und riecht nach faulen Eiern, röthet vorübergehend Lakmus und entwickelt nur wenig Gas beim Stehen.

Der Schwefelwasserstoffgehalt wurde als Schwefelsilber bestimmt, die übrigen Bestandtheile nach der Methode von Fresenius. Die Ermittlung des Schwefelwasserstoffs durch arsenige Säure nach Fr.'s Methode gelang aber nicht. Der Verf. löste 30 Gran $\overline{\dddot{As}}$ in 360 Gran HCl und versetzte damit 4 Proben Wasser, dampfte die eine ein, übersättigte die andere mit Kali und säuerte sie nach dem Concentriren mit Salzsäure an und liess die dritte Monate lang in wohlverschlossenem Gefäss stehen, keine von allen gab einen Niederschlag. Eine Gegenprobe mit Schwefel-

natriumlösung, die so viel Schwefel wie das natürliche Quellwasser von Schöneck enthielt, führte zu denselben Resultat. Hiernach scheint es, als ob Fresenius' Probe mit $\overline{\text{As}}$ nicht anwendbar sei, sobald der Gehalt eines Wassers an Schwefelwasserstoff so gering ist, wie bei dem obigen.

---

3) *Voluminometrische Bestimmung des Kaliumeisencyanürs und -Cyanids.*

Nach der Mittheilung von Fresenius hat E. de Haen (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, p. 160) eine bequeme und genaue Methode zur Bestimmung des Kaliumeisencyanürs und -Cyanids aufgefunden, welche auf der folgenden Reaction beruht: Das mit Salzsäure angesäuerte Kaliumeisencyanür zerlegt sich in Chlorkalium und Eisencyanürwasserstoff und letzterer wird durch die Uebermangansäure in Wasserstoffeisencyanid und Wasser zerlegt: $10.(HCy + FeCy) + MnO_7 + 2HCl = 5.(HCy + FeCy_3) + 2MnCl + 7\dot{H}$. Wenn eine Eisencyanidverbindung nach dieser Methode bestimmt werden soll, so muss sie natürlich erst in das Cyanür übergeführt werden und dies geschieht am einfachsten durch Kochen der concentrirten Lösung mit Kali und Bleioxyd, bis die bekannte Farbe der Cyanürlösung eingetreten ist. Dann verdünnt man, wäscht das Bleisuperoxyd völlig aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und titrirt dasselbe unbekümmert um den dabei entstandenen Niederschlag von Bleieisencyanür durch die Lösung des mangansauren Kalis aus, denn das Eisencyanür wird doch in Cyanid umgewandelt und in dem Maass, wie es geschieht, tritt nicht nur die Farbenveränderung, sondern auch völlige Lösung des Niederschlags von Bleieisencyanür ein.

Die angeführte Methode erfordert:

1) Eine Lösung reinen Kaliumeisencyanürs von bekanntem Gehalt, und dazu löst man 20 Grm. reines Salz in so viel Wasser, dass das Ganze 1000 C. C. beträgt, also jedes C. C. = 0,02 Grm. ist.

2) Eine Lösung des übermangansauren Kalis, welche an der abgestimmten Lösung des Kaliumeisencyanürs titrirt wird, und zwar vor jedem neuen Versuche von Neuem, da bekanntlich der Gehalt der Lösung des übermangansauren Kalis sehr veränderlich ist. Am zweckmässigsten verdünnt man 10 C. C. der Kaliumeisencyanürlösung (von 0,2 Grm. Salzgehlt) mit 250 C. C. Wasser, säuert an und giesst in die auf einem weissen Papierblatt stehende Lösung die des übermangansauren Kalis ein, bis die rothgelbe Färbung eintritt.

Wenn ein Gemenge von dem Cyanür und Cyanid des Eisens untersucht werden soll, so macht man begreiflicher Weise zwei Proben, von welcher die erste mit dem unveränderten Gemenge den Gehalt des Cyanürs, die zweite nach dem Behandeln desselben mit Kali und Bleioxyd den Gehalt des Cyanürs und den des Cyanids als Cyanür angiebt. Da nun 2 Aeq. Kaliumeisencyanür so viel Eisen enthalten, als 1 Aeq. Kaliumeisencyanid, also sich verhalten wie 5281 : 4117, so ergiebt sich die Menge des Cyanids aus der Differenz beider Bestimmungen multiplicirt mit 0,7795, wenn man nämlich beide Male 10 C. C. der Salzlösung, die untersucht werden sollte, angewendet hatte.

Eine Reihe directer Versuche mit reinem Kaliumeisencyanür und einer Lösung von übermangansaurem Kali, die stets vorher mittelst eines Klaviersaitendrahts titrirt wurde, ergaben das Resultat, dass zur Oxydation äquivalenter Mengen Kaliumeisencyanürs und Eisens gleiche Mengen übermangansauren Kalis erforderlich waren, dass also die zuerst aufgestellte Gleichung, die den Vorgang der Einwirkung veranschaulicht, richtig ist.

XXV.
Ueber die Einwirkung doppeltschwefligsaurer Alkalien auf organische Substanzen.

Von

Fr. Rochleder und Dr. **R. Schwarz.**

(Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissensch. Bd. XII.)

I. Amalinsäure.

Der Eine von uns hat vor mehreren Jahren unter dem Namen Amalinsäure ein Oxydationsprodukt des Kaffeïn beschrieben, welches mit mehreren daraus hervorgehenden Zersetzungsprodukten, dem Cholestrophan und dem Murexoïn eine den Abkömmlingen der Harnsäure homologe Reihe bildet (dies. Journ. LI, 398). Wir haben das Produkt der Einwirkung des doppeltschwefligsauren Ammoniaks auf die Amalinsäure analysirt. Wird Amalinsäure mit einer concentrirten Lösung des doppelt-schwefligsauren Ammoniaks im Ueberschusse übergossen, so löst sie sich beim Erwärmen in einigen Augenblicken vollkommen auf. Die Lösung ist sehr blassgelb gefärbt. Steigt die Temperatur der Lösung bis zu ihrem Siedepunkte, so wird die Farbe dunkler gelb und es erscheinen einige nadelförmige Krystalle, deren Menge beim Sieden der Lösung rasch sich vermehrt, so zwar, dass nach wenigen Minuten die Flüssigkeit ganz davon erfüllt ist und breiartig wird. Wird die Flüssigkeit vom Feuer entfernt, so dauert das Kochen in derselben noch einige Minuten fort, die gelbe Farbe verschwindet und das Ganze erstarrt zu einer Masse weisser, seidenglänzender Nadeln, welche die Mutterlauge wie ein Schwamm einsaugen, so dass das Gefäss umgekehrt werden kann, ohne dass der Inhalt herausfällt.

Man bringt diese Masse auf ein Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser, presst sie zwischen erneutem Löschpapier und trocknet sie im leeren Raume über Schwefelsäure.

Die Substanz gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,3755 Substanz gaben 0,600 Kohlensäure und 0,183 Wasser.

I. 0,3760 Substanz gaben 0,542 Platin.

II. 0,3980 Substanz gaben 0,630 Kohlensäure und 0,192 Wasser.

II. 0,324 Substanz gaben 0,458 Platin.

Die Amalinsäure, die zur Darstellung verwendet wurde, stammte von zwei Bereitungen her, und die Uebereinstimmung der Resultate scheint uns eine Bürgschaft für die Richtigkeit derselben.

Die erhaltenen Zahlen geben auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung:

				Gefunden.	
			Berechnet.	I.	II.
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	43,17	43,31	43,16
14 „	Wasserstoff	14	5,04	5,41	5,35
4 „	Stickstoff	56	20,14	20,47	20,07
11 „	Sauerstoff	88	31,65	30,81	31,42
		278	100,00	100,00	100,00

Schwefel ist in der Substanz nicht enthalten, wir haben uns davon durch mehrere Versuche überzeugt. Der etwas zu hoch gefundene Wasserstoff rührt von dem kalten Mischen im Mörser her; eine erhöhte Temperatur liess eine Zersetzung der Substanz befürchten, das Mischen in der Röhre vermittelst des gewundenen Drahtes ging nicht an, da die faserige Structur der Substanz eine genaue Mengung auf diese Weise nicht zuliess.

Dieser Zusammensetzung nach ist die Substanz eine Verbindung von der Oxalursäure der Kaffeïnreihe mit dem Murexan dieser Reihe, weniger einem Aequivalente Wasser.

$C_{20}H_{14}N_4O_{11} + HO = C_{10}H_7N_2O_7 + C_{10}H_8N_2O_5$.

$C_{10}H_7N_2O_7 = C_4H_4, C_6H_3N_2O_7$. [$C_6H_3N_2O_7$ ist Oxalursäure.]

$C_{10}H_8N_2O_5 = C_4H_4, C_6H_4N_2O_5$. [$C_6H_4N_2O_5$ ist Murexan.]

In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, färbt sich die Substanz in Folge des Ammoniakgehaltes der Atmosphäre bald rosenroth, erhitzt wird sie zersetzt und stösst einen aus deutlich erkennbaren Krystallflittern bestehenden, zum Theil farblosen, zum Theil purpurfarbenen Rauch aus

In allen Lösungsmitteln ist dieser Körper sehr schwer oder unlöslich, nur in Säuren löst er sich mit grosser Leichtigkeit. Mit Platinchlorid versetzt giebt die salzsaure Lösung weder für sich noch auf Zusatz von Alkohol oder Aether einen Niederschlag, die Substanz ist daher weder eine Base noch ein Ammoniaksalz. Wird die Substanz mit wässrigem Platinchlorid übergossen und längere Zeit sich selbst überlassen, so geht eine Zersetzung vor sich, in Folge deren eine chlor- und stickstoffhaltige Platinverbindung in schönen lichtgelben Krystallen sich ausscheidet, die in Alkohol unlöslich sind. Diese Krystalle hinterliessen geglüht 58,77 p. C metallisches Platin. Die Verbindung N_2H_6PtCl von Reiset fordert 58,68 p. C. Platin.

Die Zersetzung, welche hier vorgehen muss, lässt sich durch folgendes Schema darstellen:

$$C_{20}H_{14}N_4O_{11} + OH + PtCl_2 = C_{20}H_{14}N_4O_{12}, HCl, PtCl.$$
$$C_{20}H_{14}N_4O_{12} + PtCl = N_2H_6PtCl + C_{20}H_8N_2O_{12}.$$

Der Körper $C_{20}H_8N_2O_{12}$ ist aber seiner Zusammensetzung nach wasserfreie Parabansäure der Kaffeïnreihe mehr wasserfreier Mesoxalsäure derselben Reihe.

$$C_{20}H_8N_2O_{12} = C_4H_4, \underbrace{C_6H_8}_{\text{Mesoxalsäure.}} + C_4H_4, \underbrace{C_6N_2O_4}_{\text{Parabansäure.}}.$$

Ob die gepaarte Parabansäure (i. e. Cholestrophan) und die der Mesoxalsäure entsprechende Verbindung unter Aufnahme von je zwei Aequivalenten Wasser sich in der Flüssigkeit über der Platinverbindung aufgelöst befinden, zu untersuchen, hinderte uns die geringe Menge der zur Disposition stehenden, kostspieligen Substanz.

II. Stearopten aus Cassiaöl.

In Gemeinschaft mit Herrn Prof. Hlasiwetz hat Einer von uns einen krystallinischen Körper unter dem Namen Stearopten aus Cassiaöl beschrieben.

Es wurde in der erwähnten Arbeit (d. Journ. LI, 432) die Vermuthung ausgesprochen, dass das durch Umkrystallisiren gereinigte Stearopten eine Verbindung zweier Körper sein könne, wofür die Zusammensetzung des flüchtigen Oeles sprach, das durch Einwirkung von wässriger Kali-

lauge auf das Stearopten sich bildet. Diese Vermuthung ist durch einige neue Versuche zur Gewissheit geworden.

Wenn das Stearopten mit einem Ueberschusse von doppeltschwefligsaurem Natron (in Wasser gelöst) übergossen wird, wirken beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein. Wird das Gemisch zum Sieden erhitzt, so schmilzt das unreine Stearopten zu einem bräunlichen Oele, während die schwefligsaure Natronlösung sich gelblich färbt. Lässt man, nachdem das Sieden fünf Minuten gedauert hat, die Flüssigkeit langsam abkühlen, so löst sich plötzlich beim Umschütteln das Stearopten gänzlich auf, unter Zurücklassung eines schmierigen, braunen Harzes, welches das rohe Stearopten verunreinigte. Man filtrirt die Lösung schnell von dem Harze ab und lässt sie weiter sich abkühlen. Es zeigen sich nach einiger Zeit einzelne Krystalle am Boden der Flüssigkeit. Rührt man die Flüssigkeit durch einander und reibt an den Wänden mit einem Glasstabe, so trübt sie sich und setzt eine Menge von krystallinischen Flocken ab, die man auf einem Filter sammelt. Die abfiltrirte Lösung erstarrt nach dem völligen Erkalten zu einer Krystallmasse von schneeweisser Farbe, welche die Mutterlauge in sich einsaugt. Man presst die Krystalle zwischen feiner Leinwand, wäscht sie mit etwas Alkohol ab und presst sie von Neuem.

Auf diese Weise zerlegt sich das Stearopten in einen sich zuerst ausscheidenden, krystallisirten Körper und in einen zweiten, der mit doppeltschwefligsaurem Natron in Verbindung tritt. Wir wollen den ersten Benzhydrolsäure, den zweiten Benzhydrol nennen. Das Stearopten ist demnach eine Verbindung von Benzhydrolsäure und Benzhydrol. Das Benzhydrol verbindet sich wie Bittermandelöl oder alle Aldehyde nach den Versuchen von Bertagnini mit zwei Aequivalenten schwefliger Säure und einem Aequiv. Natron, während die Benzhydrolsäure frei wird.

So leicht es gelingt, die Benzhydrolsäure zu erhalten, so unmöglich ist es, das Benzhydrol rein darzustellen. Aus der Verbindung mit schwefliger Säure und Natron abgeschieden, nimmt es so rasch Sauerstoff auf, dass man

stets Produkte einer weiter oder weniger weit fortgeschrittenen Oxydation des Benzhydrol erhält, wenn man dieses darzustellen versucht. Der Wassergehalt nimmt in diesen Produkten ab, der Sauerstoffgehalt zu, je länger sie der Atmosphäre ausgesetzt sind.

Die Krystalle der Benzhydrolsäure, so wie sie sich bei der oben angegebenen Bereitungsweise ausscheiden, sind gelblich gefärbt. Diese Farbe ist ihnen nicht eigenthümlich, sie rührt von einer Spur färbender Materie her, die übrigens auf das Resultat der Analyse ohne Einfluss ist.

0,1475 Substanz gaben 0,3940 Kohlensäure und 0,0830 Wasser. Die Substanz wurde im Vacuum getrocknet.

Dies entspricht folgender procentischer Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
42. Aeq.	Kohlenstoff	252	73,04	72,84
21 „	Wasserstoff	21	6,09	6,25
9 „	Sauerstoff	72	20,87	20,91
		345	100,00	100,00.

Um die Spur fremdartiger Materie wegzuschaffen, welche die gelbliche Färbung der Säure bedingt, genügt es, dieselbe mit Kalkwasser zu schütteln, die Lösung zu filtriren und aus der filtrirten Flüssigkeit durch eine Säure die Benzhydrolsäure zu fällen. Sie erscheint in voluminösen, schneeweissen Flocken, die mit kaltem Wasser gewaschen werden, worin die Säure sehr schwer löslich ist.

Wird Benzhydrolsäure in Kalkwasser gelöst, durch einige Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure etwas von der Säure ausgefällt, um sicher zu sein, dass kein überflüssiger Kalk vorhanden sei, so erfolgt auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung ein weisser, flockiger Niederschlag, der bei 100° C. getrocknet einen Stich ins Violette bekömmt. Ueber 100° C. erhitzt schmilzt das Silbersalz und erstarrt beim Erkalten zu langen Nadeln.

0,2350 des Salzes gaben 0,4755 Kohlensäure und 0,097 Wasser.

0,2615 Salz hinterliessen 0,0555 metallisches Silber oder 21,22 p. C. metallisches Silber.

Dies entspricht folgender Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
42 Aeq.	Kohlenstoff	55,07	55,14
21 „	Wasserstoff	4,59	4,58
10 „	Sauerstoff	17,46	17,50
0,9 „	Silberoxyd	22,85	22,78
		100,00	100,00

Es enthält eine kleine Menge freier Säure beigemengt. Ferner hat die Säure $C_{42}H_{21}O_9$ ein Aequivalent Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, während das Salz getrocknet wurde. So viel geht aus der Analyse des Salzes hervor, dass das Atomgewicht der Säure drei Mal so gross ist, als ihrer einfachsten Formel $C_{14}H_7O_3$ entspricht.

Wird die Verbindung des Benzhydrols mit doppeltschwefligsaurem Natron mit Schwefelsäure übergossen, die mit viel Wasser verdünnt ist, so scheidet sich unter Entwicklung von schwefliger Säure ein farbloses, ätherisches Oel aus, das nach mehreren Stunden zu Krystallen erstarrt. Das Oel so wie die Krystalle besitzen den starken Zimmtgeruch des Stearopten. Aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuo getrocknet, gaben sie bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2330 Substanz gaben 0,6380 Kohlensäure und 0,1355 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet:

			Berechn.	Gefunden.
42 Aeq.	Kohlenstoff	252	74,77	74,63
21 „	Wasserstoff	21	6,23	6,45
8 „	Sauerstoff	64	19,00	18,92
		337	100,00	100,00

Die Formel $C_{42}H_{21}O_8$ drückt die Zusammensetzung eines Gemenges von $C_{14}H_7O_2$ und $C_{14}H_7O_3$ oder $C_{42}H_{21}O_9$ aus. Die Substanz, welche in der schwefligsauren Verbindung enthalten ist, oxydirt sich sowohl in dieser Verbindung, als noch viel lebhafter, wenn sie aus derselben ausgeschieden wird.

Wird die Verbindung des zweifachschwefligsauren Natrons mit Benzhydrol mit Wasser zum Sieden erhitzt, so scheidet sich aus der Flüssigkeit eine Menge von Oeltröpfchen aus, die sich an der Oberfläche zu einem, dem

Cinnamylwasserstoffe ähnlichen Oele sammeln, das bei Berührung mit einem festen Körper zu einer Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol werden reine, glänzende, farblose Krystalle gewonnen, die lufttrocken zur Analyse verwendet wurden.

0,266 dieser Krystalle gaben 0,7380 Kohlensäure und 0,1545 Wasser.

Dies entspricht folgender procentischer Zusammensetzung und Formel:

			Berechnet.	Gefunden.
28 Aeq.	Kohlenstoff	168	75,6	75,66
14 „	Wasserstoff	14	6,3	6,45
5 „	Sauerstoff	40	18,1	17,89
		222	100,0	100,00

$C_{28}H_{14}O_5$ ist der Ausdruck für ein Gemenge von $C_{14}H_7O_2$ und $C_{14}H_7O_3$ zu gleichen Aequivalenten. Auch hier hat die Oxydation schon bedeutende Fortschritte gemacht.

Eine auf dieselbe Weise bereitete Substanz wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol mehrere Stunden auf 100° C. erwärmt, wobei sie als gelbes Oel erscheint, das nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,322 Substanz gaben 0,8575 Kohlensäure und 0,1840 Wasser.

			Berechn.	Gefund.
42 Aeq.	Kohlenstoff	252	73,04	72,57
21 „	Wasserstoff	21	6,09	6,34
9 „	Sauerstoff	72	20,87	21,09
		345	100,00	100,00

Es ist ein Körper von nahe derselben Zusammensetzung, welche der Benzhydrolsäure zukömmt, durch Oxydation des Benzhydrols gebildet worden.

Die fortschreitende Oxydation, welche das Benzhydrol in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft erleidet, zeigt sich durch die Veränderungen, welche das Benzhydrol nach längerer Aufbewahrung in seiner Farbe und anderen Eigenschaften darbietet. Reine, farblose Krystalle wurden nach mehrmonatlicher Aufbewahrung unter einer Glasglocke gelb, an manchen Stellen zimmtbraun. Einige waren schwarz gefärbt.

Wenn die Verbindung des Benzhydrol mit doppeltschwefligsaurem Natron mit Kalilauge übergossen wird, scheidet sich das Benzhydrol ebenfalls in Oeltröpfchen aus.

Wir führen hier die Analyse der doppeltschwefligsauren Natronverbindung des Benzhydrol an, bemerken aber, dass es unter vier Darstellungen nur ein Mal gelang, die Substanz so schnell trocken zu erhalten, dass sie nicht durch Oxydation verändert war.

0,4400 gaben 0,5230 Kohlensäure und 0,1285 Wasser.

0,3750 gaben 0,1730 schwefelsaures Natron, i. e. 20,13 p. C. Natron.

Zieht man das Natron als zweifachschwefligsaures Natron ab, so bleibt für die organische Substanz, das Benzhydrol, folgende Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	84,00	83,92
8 „	Wasserstoff	8	8,00	8,39
1 „	Sauerstoff	8	8,00	7,69
		100	100,00	100,00

Die Verbindung selbst ist aus einem Aequivalente des Benzhydrol, zwei Aequivalenten schwefliger Säure und einem Aequivalente Natron ohne Wassergehalt zusammengesetzt.

Die Formel $C_{28}H_{15}O_5$, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Prof. Hlasiwetz für das Stearopten aus Cassiaöl aufstellte, stimmt mit den Analysen des Stearopten nicht besser als die folgende Formel, welche mit den Zersetzungsprodukten im besten Einklange steht.

			Berechnet.	Gefunden.	
56 Aeq.	Kohlenstoff	336	75,51	75,35	75,24
29 „	Wasserstoff	29	6,52	6,86	6,83
10 „	Sanerstoff	80	17,97	17,79	17,93
		445	100,00	100,00	100,00

$$\underbrace{C_{56}H_{29}O_{10}}_{\text{Stearopten.}} = \underbrace{C_{42}H_{21}O_9}_{\text{Benzhydrolsäure.}} + \underbrace{C_{14}H_8O}_{\text{Benzhydrol.}}$$

Das Produkt, welches aus dem Stearopten durch Einwirkung von Kalihydratlösung in der Siedhitze entsteht, hat eine der Formel $C_{42}H_{22}O_{11}$ entsprechende Zusammen-

setzung. Seine Bildung beruht auf der Aufnahme von Wasser und Sauerstoff: $C_{42}H_{21}O_9 + HO + O = C_{42}H_{22}O_{11}$.

Die Entstehung einer Säure, die isomer, vielleicht identisch mit Nitrobenzoësäure ist, bei Behandlung des Stearopten mit Salpetersäure, erklärt sich aus der Zusammensetzung der Benzhydrolsäure, die sich nur durch einen etwas grösseren Wasserstoffgehalt von der Benzoësäure unterscheidet, während das Benzhydrol um ein Aequivalent Wasserstoff mehr enthält, als der Aether der Benzoësäure.

Die Benzhydrolsäure ist eine sehr schwache Säure, darum erhält man sie leicht wasserfrei und nur schwierig als Hydrat. Das Aequivalent Hydratwasser, das sie enthält, geht leicht in der Wärme hinweg, aber auch im luftleeren Raume über Schwefelsäure entlässt die Säure dasselbe. Um das Hydrat darzustellen, wurde Benzhydrolsäure in Kalkwasser gelöst, die Lösung filtrirt, durch Salzsäure die Säure in weissen krystallinischen Flocken gefällt, auf einem Filter mit Wasser gewaschen und dann lufttrocken zur Analyse verwendet, welche folgende Zahlen gab:

0,1800 Säure gaben 0,4705 Kohlensäure und 0,1020 Wasser.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

				Berechn.	Gefund.
42	Aeq.	Kohlenstoff	252	71,19	71,28
22	„	Wasserstoff	22	6,21	6,23
10	„	Sauerstoff	80	22,60	22,49
			354	100,00	100,00

$$C_{42}H_{22}O_{10} = C_{42}H_{21}O_9 + HO.$$

Da die Masse des Materials, das zu unserer Verfügung stand, eine beschränkte war, lag es ausser dem Bereiche der Möglichkeit, einige Reactionen näher zu studiren, die wohl das Studium werth gewesen wären.

Das Stearopten wird durch Ammoniak in eine stickstoffhaltige Substanz verwandelt. Mit doppeltschwefligsaurem Ammoniak erhitzt, tritt eine heftige Reaction ein. Die Flüssigkeit vom Feuer genommen fährt fort zu kochen, so dass sie leicht aus den Gefässen geschleudert wird. Nach dem Erkalten hat man eine gelbliche, klare Flüssig-

keit, in welcher ein stickstoff- und schwefelhaltiger Körper enthalten ist; der Stickstoff ist in demselben nicht in Form von Ammoniak, der Schwefel nicht als schweflige Säure enthalten.

Die Benzhydrolsäure löst sich in erwärmter englischer Schwefelsäure mit anfangs rothbrauner, bald beim Erhitzen grün werdender Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser fallen dunkelgrünblaue Flocken nieder. Alle diese Metamorphosen konnten aus Mangel an Material nicht näher studirt werden.

In kurzer Zeit werden wir die Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf Aesculetin vorlegen, die, wie wir glauben, von Interesse sein werden. An die Versuche über das Aesculetin schliessen sich die über Kaffeegerbsäure an.

XXVI.

Beiträge zur Kenntniss des Ricinus-Oeles.

Von

J. Staněk.

(Sitzungsber. d. kais. Akademie d. W. Bd. XII.)

Das Ricinusöl ist schon oft Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen; besonders widmeten die Chemiker ihre Aufmerksamkeit den flüchtigen Produkten der trocknen Destillation desselben. Die ersten Versuche über das Verhalten des Ricinusöls bei hoher Temperatur wurden von Bussy und Lecanu angestellt. Sie gaben an, dass das in Rede stehende Oel bei der Destillation ohne merkliche Gas-Entwicklung ein, anfangs vorzüglich aus flüchtigem, später aus fixem Oele bestehendes Produkt liefere, dass aber, nachdem beiläufig der dritte Theil des Oeles übergegangen sei, sich plötzlich eine reichliche Entwicklung brennbarer, kohlensäurefreier Gase einstelle, während der Rückstand, ohne sich zu färben, gleichzeitig sich in eine

blasige, schwammige, elastische Masse umwandle, der das ganze Destillationsgefäss erfülle. Sie geben ferner an, dass das Destillat aus Wasser, brenzlichem Oele, Essigsäure, Ricinsäure und Elaiodinsäure bestehe. Der Rückstand, durch Weingeist von etwas anhängendem Oele befreit, ist nach den Angaben von Bussy und Lecanu blassgelb, geruch- und geschmacklos, in der Hitze, ohne zu schmelzen, zersetzbar, wenig veränderlich durch Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, in flüchtigem und fettem Oele, so wie in verdünnter Kalilauge, aber leicht verseifbar durch eine Lösung von 1/4 Kalihydrat in einem Theile Wasser. Aus der Seife lässt sich eine eigenthümliche, dickflüssige Säure abscheiden, die mit Bittererde eine in Alkohol und Wasser unlösliche Verbindung bildet.

Das unveränderte Ricinusöl giebt nach Bussy und Lecanu durch Verseifen und Zersetzen der ausgesalzenen Seife mittelst Salzsäure ein Gemenge von Margaritin-, Elaiodin- und Ricinsäure.

Saalmüller hat in Will's Laboratorium das Ricinusöl einer Untersuchung unterworfen. Er fand, dass es bei der Verseifung Glycerin, eine feste fette Säure und eine flüssige fette Säure liefere, welche letztere Saalmüller Ricinölsäure nannte. Glycerin war schon früher von Professor Rochleder durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des Ricinusöles mit Salzsäuregas dargestellt worden. Bei der Analyse der festen, fetten Säure des Ricinusöles erhielt Saalmüller keine constanten Resultate, ein Mal bekam er Zahlen, welche mit der Zusammensetzung der Stearinsäure, ein ander Mal Zahlen, die mit der Formel der Palmitinsäure übereinstimmten. Entgegen den Angaben von Bussy und Lecanu erklärt Saalmüller, dass in dem Ricinusöl nur eine flüssige, fette Säure enthalten sei, für welche er die Formel $C_{38}H_{36}O_6 = C_{38}H_{35}O_5 + HO$ aufstellt.

Jules Bouis giebt dagegen die Formel $C_{32}H_{34}O_6$ als Ausdruck der Zusammensetzung dieser Säure, die er Ricinölsäure nennt und beschreibt ein Amid dieser Säure von der Zusammensetzung: $C_{36}H_{35}NO_4$. Dieses Amid, so wie

die Säure zerfallen beim Schmelzen mit Kalihydrat in Caprylalkohol und Fettsäure, nach folgendem Schema:

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure.}} + 2(KO,HO) = \underbrace{C_{20}H_{16}O_6,2KO}_{\text{Fettsaures Kali.}} + \underbrace{C_{16}H_{18}O_2}_{\text{Caprylalkohol.}} + 2H$$

Diese Angaben von J. Bouis wurden von Moschnin in Will's Laboratorium bestätigt.

Bussy hat in einer zweiten Arbeit über Ricinusöl (1846) gezeigt, dass das Produkt der trocknen Destillation des Ricinusöles ein Gemenge mehrerer Produkte sei. Er destillirte die ölige, auf einer wässrigen schwimmenden Schichte des Destillats mit Wasser. Es blieben Ricin- und Elaiodinsäure zurück, während Acroleïn und Oenanthol überdestillirten, verunreinigt durch kleine Mengen mitgerissener fetter Säuren. Für das Oenanthol fand Bussy die Formel $C_{14}H_{14}O_2$ und entdeckte ein krystallisirtes Hydrat dieses Körpers $= C_{14}H_{14}O_2 + HO$. Er fand, dass das Oenanthol durch Salpetersäure bei 0^0 in das krystallisirte, dem Oenanthol isomere Metoenanthol übergehe. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Oenanthol bei höherer Temperatur erhielt Bussy ein dem Cinnamylwasserstoff sehr ähnliches (vielleicht damit identisches) Oel unter gleichzeitiger Bildung von drei fetten Säuren, wovon die eine sich als Oenanthylsäure erwies, die früher von Tilley durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl in der Wärme und von Arzbaecher durch Behandlung dieses Oeles mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali dargestellt worden war.

Bussy stellt das Oenanthol in die Reihe der Aldehyde und bezeichnet es als den Aldehyd der Oenanthylsäure.

$$\underbrace{C_{14}H_{14}O_2}_{\text{Oenanthol.}} - \underbrace{C_{14}H_{14}O_4}_{\text{Oenanthylsäure.}}$$

Williamson bestätigte (1847) die von Bussy gegebene Formel des Oenanthols. Er fand, dass Oenanthol mit Kali unter Erwärmung in Oenanthylsäure, die sich mit Kali vereinigt und ein flüchtiges Produkt zerfällt, das nach Williamson's Vermuthung sich zur Oenanthylsäure verhalten musste, wie Aether zur Essigsäure. Tilley hat

(1848) das Oenanthol, dem er überflüssiger Weise den Namen Oenanthal gab, näher untersucht und gefunden, dass es durch schmelzendes Kalihydrat in Oenanthylsäure, bei Einwirkung von Kali in der Kälte aber in Oenanthylsäure und Oenanthylhydruret umgewandelt werde.

$$3\underbrace{(C_{14}H_{14}O_2)}_{\text{Oenanthol.}}=\underbrace{C_{14}H_{14}O_4}_{\text{Oenanthylsäure.}}+2\underbrace{(C_{14}H_{14}O)}_{\text{Oenanthylhydruret.}}$$

Tilley fand, dass das Oenanthol sich mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt. Es verhält sich demnach wie alle Aldehyde nach den neuen Untersuchungen von Bertagnini.

Da der schwammige, elastische Rückstand der trocknen Destillation des Ricinusöles bis jetzt von Niemanden genauer untersucht ist, unternahm ich die Untersuchung desselben auf Veranlassung des Prof. Rochleder in dessen Laboratorium.

Um diesen Körper darzustellen, wurde Ricinusöl in einer Glasretorte auf freiem Feuer der Destillation unterworfen. Als der Rückstand sich unter Gasentwickelung aufblähte, wurde das Destillationsgefäss vom Feuer genommen und verschlossen. Nach dem Erkalten wurde Alkohol auf die Substanz gegossen und diese aus der Retorte genommen. Durch Auspressen zwischen feiner Leinwand, öfteres Aufquellenlassen in Alkohol und Abpressen wurde alles in Alkohol Lösliche entfernt. Es wurde hierauf dieses Verfahren mehrmals mit Aether und zuletzt wieder mit Alkohol in Anwendung gebracht. Bei 100° C. getrocknet gab dieser caoutchoucartige Körper bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2566 Substanz gaben 0,7255 Kohlensäure und 0,2487 Wasser.

II. 0,2607 Substanz gaben 0,7380 Kohlensäure und 0,2531 Wasser.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

			Berechnet.	Gefunden.	
				I.	II.
42 Aeq.	Kohlenstoff	252	77,30	77,11	77,20
34 „	Wasserstoff	34	10,42	10,77	10,77
5 „	Sauerstoff	40	12,28	12,12	12,02
		326	100,00	100,00	100,00

Wird diese caoutchoucartige Masse, die alle von Bussy und Lecanu angegebenen Eigenschaften besitzt, mit Kalilauge verseift, so entsteht ein brauner, klarer Seifenleim unter Verbreitung eines unangenehmen, etwas zimmtähnlichen Geruches. Die Seife wurde durch Kochsalz ausgeschieden. In der gelben, kochsalzhaltigen Mutterlauge konnte kein Glycerin aufgefunden werden, statt dessen fand sich eine geringe Menge eines schmierigen, braunen Harzes.

Die in Wasser gelöste Seife wurde mit Chlorcalcium-Lösung versetzt, die Kalkseife getrocknet und mit Aether behandelt, der Spuren einer ölartigen Materie auszog. Die durch Salzsäure aus der Kalkseife abgeschiedene Säure wurde in kalihaltigem Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Das Bleisalz, welches hiebei entsteht, ist in Alkohol und Aether ganz unlöslich. Es wurde unter Alkohol durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung der Säure mit Wasser vermischt und der Alkohol verjagt.

Mehrere Stunden bei 100° C. getrocknet stellt die Säure eine dickflüssige, bernsteingelbe, schwach bräunliche Masse von eigenthümlichem, jedoch sehr schwachem Geruche dar.

0,4296 Säure gaben 1,109 Kohlensäure und 0,4254 Wasser.

Dies giebt, auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

36 Aeq.	Kohlenstoff	216	70,59	70,40
34 „	Wasserstoff	34	11,11	11,00
7 „	Sauerstoff	56	18,30	18,60
		306	100,00	100,00

Bei fortgesetztem Trocknen bei 100° C. geht noch Wasser weg, es gelang aber nicht, den Punkt zu treffen, wo die Substanz, der Formel $C_{36}H_{31}O_4$ entsprechend, zu-

sammengesetzt war, da diese Säure beim Trocknen Sauerstoff und Wasserstoff in der Form von Wasser verliert, die nicht als Wasser darin enthalten sein konnten. Ein solches Produkt gab nach drei Tage langem Trocknen bei 100° C. 82,5 p. C. Kohlenstoff, entsprechend der Formel

$$C_{36}H_{29}O_2.$$

Das Bleisalz der Säure, bei 100° C. getrocknet, besitzt folgende Zusammensetzung:

0,2737 Salz gaben 0,5498 Kohlens. und 0,1881 Wasser.
0,220 „ „ 0,063 Bleioxyd.

			Berechnet.	Gefunden.
36	Aeq. Kohlenstoff	216,000	56,58	56,65
30	„ Wasserstoff	30,000	7,86	7,66
3	„ Sauerstoff	24,000	6,29	7,05
1	„ Bleioxyd	111,738	29,27	28,64
		381,738	100,00	100,00

Sowohl die freie Säure, als die an Bleioxyd gebundene gaben etwas weniger Wasserstoff als die Rechnung verlangt, offenbar in Folge einer nicht weit greifenden Veränderung beim Trocknen. Wird eine frisch bereitete Kaliseife dieser Säure, mit überschüssigem Natronkalk vermischt, einer Temperatur von 260° C. ausgesetzt, der Rückstand, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, der Destillation unterworfen, so erhält man ein milchiges Destillat von penetrantem Geruch, das mit Barythydrat gesättigt zur Darstellung eines Silbersalzes benutzt wurde. 0,262 Salz hinterliessen geglüht 0,114 Silber oder 46,73 p. C. Silberoxyd. Die flüchtige, fette Säure ist demzufolge Caprylsäure. In dem Rückstande von der Destillation der Caprylsäure war keine Fettsäure nachzuweisen. Es waren nur kleine Mengen einer amorphen, harzartigen Masse darin vorhanden.

Fassen wir die Resultate zusammen, so scheint sich uns daraus Folgendes zu ergeben:

Der caoutchoucartige Körper $C_{42}H_{34}O_5$ ist eine den Fetten analoge Verbindung, erhitzt giebt er, wie diese, Acrolein. Bei seiner Verseifung liefert er aber statt Glycerin unter Verbreitung eines Geruches, ähnlich dem, welchen Aldehyd in Berührung mit Kali entwickelt, ein

braunes Harz. Es ist daher anzunehmen, dass dieser Körper kein Glyceryloxyd, sondern eine Acryloxyd-Verbindung sei.

Seine Zusammensetzung = $C_{42}H_{34}O_5$ lässt sich zerlegen in:

$$\underbrace{C_{36}H_{30}H_3}_{\text{Pyroricinsäure.}} + \underbrace{C_6H_4O_2}_{\text{Acrolein.}}$$

Die Pyroricinsäure = $C_{36}H_{34}O_7$, durch Verseifen der besprochenen Verbindung erhalten, verliert, längere Zeit bei 100° C. erhalten, 5 Aequivalente Wasser und geht in $C_{36}H_{29}O_2$ über.

Das Hydrat der Pyroricinsäure muss der Analyse des Bleisalzes und des caoutchoucähnlichen Körpers zufolge der Formel $C_{36}H_{30}O_3 + HO = C_{36}H_{31}O_4$ entsprechend zusammengesetzt sein. Sie enthält um 3 Aequival. Wasserstoff weniger als die Ricinölsäure nach J. Bouis.

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_4}_{\text{Ricinölsäure.}} - 3H = \underbrace{C_{36}H_{31}O_4}_{\text{Pyroricinsäure.}}$$

Wäre die Formel von Saalmüller für die Ricinölsäure die richtige, so müssten aus dieser ein Aequivalent Wasserstoff und ein Aequivalent Methyloxydhydrat austreten, um Pyroricinsäure zu geben.

Während die Ricinölsäure durch Kalihydrat in Fettsäure und Caprylalkohol zerfällt, unter Aufnahme von 2 Aequivalenten Sauerstoff, giebt die Pyroricinsäure unter ähnlichen Verhältnissen Caprinsäure.

$$\underbrace{C_{36}H_{31}O_4}_{\text{Pyroricinsäure.}} + 4HO = C_{36}H_{35}O_8 \text{ oder } 2(\underbrace{C_{16}H_{16}O_4}_{\text{Caprinsäure.}}) + C_4H_3.$$

Ob bei dieser Reaction Essigsäure gebildet werde, konnte ich nicht mit Sicherheit ermitteln.

Soviel geht aus meinen Versuchen mit Bestimmtheit hervor, dass die Entstehung der flüchtigen Produkte, des Oenanthols, Acrolein u. s. w. in keinem ursächlichen Zusammenhange mit der Bildung des caoutchoucartigen Rückstandes steht. Es sind zwei Phasen der Zersetzung, die nach einander im Ricinusöle durch erhöhte Temperatur hervorgerufen werden.

In der ersten zerlegt sich das Ricinusöl in Acrolein und flüchtige Zersetzungsprodukte der Ricinölsäure, die Bildung des Acrolein ist von Wasserbildung begleitet. In ler zweiten Phase entsteht unter Gasentwicklung der aoutchoucartige Körper und Wasser, dessen Bildung durch len Uebergang des Glyceryloxydes in Acrolein erklärt vird, das in dem festen Rückstande chemisch gebunden nthalten ist. Zufolge der Zusammensetzung des festen roduktes müssen aus einem Aequivalente Ricinölsäure lrei Aequivalente Wasserstoff austreten.

Die Entstehung des Oenanthols aus der Ricinölsäure indet vielleicht durch gleichzeitige Aldehydbildung ihre rklärung. Zwei Aequivalente Oenanthol und zwei Aequi-alente Aldehyd enthalten die Elemente von zwei Aequiva-enten Wasser und einem Aequivalente Ricinölsäure.

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure.}} + 2HO = 2(C_{14}H_{14}O_2) + 2(C_4H_4O_2)$$

Schon Bussy hat angegeben, dass das Destillat des icinusöles Essigsäure enthält, die sehr leicht aus Aldehyd ei Luftzutritt entsteht. Die zur Zersetzung der Ricinöl-säure nöthigen zwei Aequivalente Wasser müssen gebildet werden, wenn das Glyceryloxyd in Acrolein übergeht.

XXVII.

Ueber den Isomorphismus homologer Verbindungen.

Von

Dr. **Titus v. Alth.**

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XII.)

Die homologen Verbindungen bieten in ihren Ele-menten, wie in allen ihren chemischen Beziehungen eine so grosse Uebereinstimmung dar und die innere molekulare

Anordnung ihrer Elemente, so weit wir sie erschliessen können, muss nahezu so gleich sein, dass wohl jeder Chemiker den Gedanken schon hatte und es wahrscheinlich findet, dass dieselben auch isomorph sein müssen. Hin und wieder, und da spärlich, finden sich in der Abhandlung über die Untersuchung homologer Verbindungen Bemerkungen über ihre Krystallgestalt oder das Verhältniss zum Isomorphismus.

Auf Veranlassung des Prof. Redtenbacher habe ich aus zwei homologen Reihen krystallographisch bestimmbare Verbindungen dargestellt und ihre Zusammensetzung ermittelt. Mein Freund Schabus hat dieselben untersucht und in seiner akademischen Preisschrift „über die Krystallgestalt chemischer Produkte der Laboratorien" publicirt.

Die homologen Verbindungen bieten aber auch besondere Schwierigkeiten dar, da die meisten, wenn sie auch krystallisiren, nicht in bestimmbaren Krystallen oder mit ungleichem Wassergehalte erscheinen. Aus den Untersuchungen von A. W. Hofmann wissen wir, dass das Doppelsalz aus Platinchlorid und der Chlorverbindung des Tetramethylammoniums, des Teträthylammoniums, so wie nach Th. Wertheim dasselbe Salz des Trimethylammoniums in Oktaëdern krystallisirt. H. Will (Ann. d. Chem. u. Pharm. XLII, 111) hat früher schon den Eisenoxydchininalaun beobachtet. Lies (*Compt. rend. XXVII*, 321) giebt an, dass das buttersaure und essigsaure Kupferoxyd isomorph seien. Da die Versuche von H. Will, A. W. Hofmann so wie von Th. Wertheim schon zeigten, dass die homologen Ammoniake im Platinsalze unter einander und mit Ammonium, so wie mit Kalium, Natrium isomorph sind, versuchte ich einen Alaun darzustellen, in welchem im ersten Gliede der Formel Methylamin enthalten ist.

Methylaminalaun, $C_2H_5N, Al_2O_3, 4SO_3 + 24HO$. Salzsaures Methylamin aus cyansaurem und cyanursaurem Methyloxyde dargestellt, wurde durch oftmaliges Auflösen in absolutem Alkohol von allem Salmiak befreit, mit schwefelsaurer Thonerde in Lösung gebracht und zur freiwilligen Krystallisation hingestellt. Das Salz, welches zuerst anschoss und noch ziemlich undeutlich war, wurde durch

mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, bis es in ganz deutlichen, bis zu einem halben Zoll grossen wasserhellen Oktaëdern erhalten wurde.

Diese Krystalle wurden der Untersuchung unterzogen.

0,688 Grm. Salz gaben, längere Zeit bis auf 150° C. erhitzt:

0,380 Grm. Rückstand als wasserfreies Salz, oder
0,308 Grm. Wasser als Verlust = 44,77 p. C.

Bei einem zweiten Versuche gaben:

3,122 Grm. Salz 1,718 Grm. trocknes Salz und
1,404 Grm. Wasser = 44,97 p. C.

Ferner gaben:

0,688 Grm. Salz 0,697 schwefelsauren Baryt oder
Schwefelsäure in p. C. = 34,78.

Dieselbe Menge Salz gab ferner:

0,077 Thonerde, in p. C. = 11,19.

	Berechnet.		Gefunden.
4 Aeq. Schwefelsäure	160,0	34,23	34,78
1 „ Thonerde	51,4	11,00	11,19
1 „ Methylamin	40,0	8,56	—
24 „ Wasser	216,0	46,21	44,97
Methylaminalaun	476,4	100,00	—

Das Krystallwasser ist um 1 p. C. zu gering gefunden, was wohl darin seinen Grund hatte, dass diese Versuche zu heisser Sommerszeit gemacht wurden und die Krystalle schon etwas Wasser abgegeben hatten; damit stimmt auch der Ueberschuss an Schwefelsäure und Thonerde, welche die Analyse gab.

Die krystallographische Bestimmung ergab Neigung einer Oktaëderfläche zur andern = 109° 26′ bis 30′.

Aethylaminalaun, C_4H_7N. Al_2O_3, $4SO_3 + 24HO$. Dieser Alaun wurde von meinen Collegen, den Herren Stenner und Kamner dargestellt und untersucht. Er wurde auf zweierlei Art darzustellen versucht. — Zuerst wurde saure, schwefelsaure Thonerde mit Aethylamin versetzt. Der herausgefallene Alaun wurde durch Kochen wieder aufgelöst und zur Krystallisation eingedampft. Die anschiessenden Krystalle waren kleine, regelmässige Oktaëder mit den Combinationsflächen des Hexaëders.

Beim zweiten Versuche wurde die Lösung der sauren, schwefelsauren Thonerde mit salzsaurem Aethylamin versetzt. Es entwickelte sich beim Kochen Salzsäure, aber selbst bei starker Concentration krystallisirte kein Alaun heraus. Um das überschüssige, schwefelsaure Aethylamin zu entfernen, wurde die Lösung zur Trockne gebracht, das rückständige Salz mit absolutem Alkohol ausgezogen, der unlösliche Rückstand in Wasser aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft. Es schossen salpeterähnliche Krystalle an, welche bis auf die Krystallgestalt, in Durchsichtigkeit, Härte und Glanz ganz mit den früheren Alaunkrystallen übereinstimmten. Als aber diese Krystalle wieder umkrystallisirt wurden, entstanden deutliche, bis zu einem Zoll grosse oktaëdrische Krystalle des Aethylaminalauns.

1 Grm. Salz fein gepulvert durch mehrere Tage bis auf 140° C. erhitzt, verlor:

0,453 Grm. Wasser, in Procenten = 45,30;

dieselbe Menge Salz gab:

0,972 Grm. schwefelsauren Baryt oder Schwefelsäure in Procenten = 33,38, ferner 0,110 Grm. Thonerde oder in Procenten 11,0.

	Berechnet.		Gefunden.
4 Aeq. Schwefelsäure	160,0	33,24	33,38
1 „ Thonerde	51,4	10,68	11,00
1 „ Aethylamin	54,0	11,21	—
24 „ Wasser	216,0	44,87	45,30
Aethylaminalaun	481,4	100,00	—

Eine bei 25° C. gesättigte Lösung dieses Alauns enthielt auf einen Theil krystallisirten Alauns 6,89 Theile Wasser.

Die krystallographische Bestimmung ergab die Neigung einer Oktaëderfläche zur andern = 109° 27′ bis 29′.

Amylaminalaun. Dieser Alaun wurde auf dieselbe Art, wie die vorhergehenden Alaune darzustellen versucht. Nach mehreren Versuchen entstanden nur einige kleine Oktaeder, deren Menge zu einer chemischen Untersuchung nicht hinreichte, deren Krystallform ganz mit der der übrigen Alaune übereinstimmte, denn die Neigung der Oktaëderflächen war = 109° 28′.

Aus diesen Versuchen, so wie aus denen Hofmann's, Will's und Wertheim's geht also die Isomorphie der homologen Ammoniake unter einander, so wie mit Ammonium, Kalium und Natrium hervor.

Ausser den Verbindungen aus der Reihe der homologen Ammoniake stand nur noch die zahlreiche Reihe der homologen Säuren zu Gebote, deren Anfang die Ameisensäure, die oberen Glieder, die fetten Säuren bilden. Allein nur wenige Salze dieser Säuren sind zu dem vorliegenden Zwecke brauchbar, indem kaum mehrere Glieder mit derselben Base gut krystallisiren. Das Kupfersalz schien mir das Passendste, weil mit Einschluss der Valeriansäure alle unteren Glieder gut und deutlich krystallisiren.

Das ameisensaure Kupferoxyd fällt weg, weil es mit 2 Aequivalenten Wasser krystallisirt.

Das essigsaure Kupferoxyd ist schon vielfach untersucht.

Das propionsaure Kupferoxyd war noch nicht dargestellt und untersucht; es liess sich gute Krystallisirbarkeit erwarten.

Das buttersaure Kupferoxyd war schon von Chevreul, dann von Pelouze und endlich von Lies dargestellt und untersucht. Ueber den Wassergehalt waren zwei Beobachtungen vorhanden; man fand nämlich zwei und ein Aequivalent Wasser.

Das valeriansaure Kupferoxyd war zwar schon dargestellt, aber weder seine Zusammensetzung, noch seine Krystallgestalt untersucht. Diese drei Kupfersalze wurden auf zweierlei Weise darzustellen versucht. Es wurde zuerst die reine Säure durch Rectification bei dem ihr eigenthümlichen Kochpunkte aufgefangen. Mit der reinen Säure wurde entweder Kupferoxyd gesättigt oder aus der reinen Säure mit kohlensaurem Baryt eine neutrale Lösung des Barytsalzes dargestellt und diese vollständig mit schwefelsaurem Kupferoxyde gefällt. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung wurde mit einigen Tropfen der entsprechenden Säure sauer gemacht und zur Krystallisation hingestellt.

Das propionsaure Kupferoxyd wurde in eben so schönen, grossen, deutlichen Krystallen erhalten, wie es von buttersaurem schon bekannt ist. Das valeriansaure Kupferoxyd, viel schwerer löslich, gab nur liniengrosse Krystalle. Das Krystallwasser dieser Salze wurde durch Austrocknen des gepulverten Salzes unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure bestimmt. Kupferoxyd liess sich nicht durch einfaches Glühen bestimmen, indem sich dabei immer durch Wegstäuben ein Verlust von mehreren Procenten ergab. Es wurde daher die salpetersaure Lösung des Salzes mit reinem Kali gefällt und das Kupferoxyd möglichst gut ausgewaschen.

Propionsaures Kupferoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
1 Aeq. Propionsäure	65,0	57,17	—	—	—
1 „ Kupferoxyd	39,7	34,92	34,36	34,51	—
1 „ Wasser	9,0	7,91	7,9	7,96	8,03
Propionsaures Kupferoxyd	113,7	100,00	—	—	—

Nach der krystallographischen Bestimmung ist das propionsaure Kupferoxyd hemiorthotyp.

$$a : b : c : d : = 13{,}09 : 12{,}96 : 14{,}82 : 1$$

Neigung der Axe zur kurzen Diagonale $= 4^\circ 22'$

$$P - \infty : \bar{P}r + \infty = 94^\circ 22'$$

$$P - \infty : P + \infty = 93^\circ 17'$$

$$\breve{P}r + \infty = 97^\circ 51'$$

$$\breve{P}r : \breve{P}r + \infty = 131^\circ 27'$$

$$P - \infty : -\frac{P}{2} = 124^\circ 32'$$

Buttersaures Kupferoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
1 Aeq. Buttersäure	79,0	61,86	—	—
1 „ Kupferoxyd	39,7	31,09	31,03	—
1 „ Wasser	9,0	7,05	7,20	6,69
Buttersaures Kupferoxyd	127,7	100,00	—	—

Das buttersaure Kupferoxyd ist anorthotyp.

$$a : b : c = 1 : 0{,}86 : 0{,}53.$$

Abweichung der Axe in der Ebene der grösseren Diagonale = 33° 50′.

Abweichung der Axe in der Ebene der kürzeren Diagonale = 1° 4′.

Neigung der Diagonale = 88° 25′.

Das Perpendikel fällt gegen $-l\frac{P}{4}$

Einfache Gestalten wurden folgende beobachtet:

$$P-\infty;\ +l\frac{P-1}{2};\ -r\frac{P-1}{2};\ r\frac{\breve{P}r}{2};\ l\frac{\breve{P}r}{2};\ +\frac{\bar{P}r}{2};$$

$$+l\frac{(\breve{P}-1)^3}{4};\ P+\infty;\ \breve{P}r+\infty;\ \bar{P}r+\infty.$$

$$P+\infty = 107° 31′.$$

Valeriansaures Kupferoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.	
1 Aeq. Valeriansäure	93,0	65,63	—	—
1 „ Kupferoxyd	39,7	28,02	28,03	—
1 „ Wasser	9,0	6,35	5,94	5,83
Valeriansaures Kupferoxyd	141,7	100,00	—	—

Das valeriansaure Kupferoxyd krystallisirt im hemiorthotypen Systeme.

Die Abweichung der Axe liegt in der Ebene der grösseren Diagonale.

$$\text{Neigung von } P-\infty : P+\infty = 106° 29′$$

$$\text{„ „ } P-\infty : -\frac{\breve{P}r}{2} = 115° 28′$$

$$P+\infty = 64° 30′$$

Aus der Untersuchung des essigsauren, propionsauren, buttersauren und valeriansauren Kupferoxydes geht hervor, dass nicht alle homologen Verbindungen isomorph sind, dass mindestens die homologen Säuren der Formel $C_nH_nO_4$ im Kupfersalze es nicht sind, indem das propionsaure und valeriansaure im hemiorthotypen, das buttersaure im anorthotypen Systeme krystallisiren und die Differenz der Winkel bei dem propionsauren und valeriansauren Kupferoxyde, welche im gleichen Systeme krystallisiren, so gross ist, dass sie kaum als isomorph betrachtet werden können.

XXVIII.

Ueber die Bildung der Kohlehydrate in den Pflanzen.

Von

Dr. Fr. Rochleder.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XII.)

In den Blättern von *Ledum palustre*, *Arctostaphylos officinalis*, *Erica herbacea*, *Calluna vulgaris*, *Rhododendron ferrugineum*, den Nadeln von *Pinus sylvestris*, den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* sind in meinem Laboratorium Stoffe aufgefunden worden, die durch Einwirkung von verdünnten Säuren bei höherer Temperatur in ein Kohlehydrat (Zucker) und ein flüchtiges Oel zerfallen. Nach einer Untersuchung von Herrn Meininger, die er bald vollendet haben wird, und deren Resultate ich der kaiserlichen Akademie vorzulegen die Ehre haben werde, kommt eine ähnliche Materie auch in *Thymus Serpyllum* vor, also in einer Pflanze aus der Familie der *Labiatae*. Aus Versuchen von Pettenkofer scheint hervorzugehen, dass *Micania Guaco* und *Eupatorium cannabinum* Körper von ganz ähnlichem Verhalten erzeugen. Auch in den Früchten einiger Umbelliferen fand Professor Hlasiwetz ähnliche Materien. Dass diese Substanzen nicht blos durch Säuren sondern auch durch Fermente, die in den Pflanzen enthalten sind, in Kohlehydrate und ätherische Oele zerlegt werden, ergiebt sich aus Versuchen, die Herr Kawalier im hiesigen Laboratorium mit dem Pinipicrin angestellt hat. Eine wässrige Lösung dieses Bitterstoffes, mit Emulsin zusammengebracht, entwickelt bald den eigenthümlichen Geruch, der auch bei Behandlung mit Säuren entsteht. Allein das sich bildende ätherische Oel hindert die weitere Einwirkung des Emulsin.

Es ist daher eine durch die Erfahrung constatirte Thatsache, dass diejenigen (bis jetzt untersuchten) Pflanzen, welche ätherische Oele produciren, einen Stoff enthalten,

der durch Säuren und Fermente in ein Kohlehydrat und ein ätherisches Oel zerfällt.

Mir scheint es keine gewagte Hypothese zu sein, wenn man hierauf gestützt behauptet, dass diese Stoffe, welche durch Fermente und Säuren sich in Kohlehydrat und ätherisches Oel spalten, das in den Pflanzen erzeugte Material sind, aus welchem in diesen Vegetabilien die Kohlehydrate gebildet werden, unter gleichzeitiger Abscheidung eines ätherischen Oeles. Die ätherischen Oele sind demnach Nebenprodukte der Erzeugung von Kohlehydraten. Es liegt keine Beobachtung vor, dass einmal producirte ätherische Oele mit Kohlehydraten in den Pflanzen sich zu derlei Verbindungen vereinigen.

Die gebildeten ätherischen Oele werden entweder als solche in den Pflanzen aufbewahrt, oder sie gehen durch Sauerstoffaufnahme in Harze über, theilweise wohl auch in fette Säuren von niederer Zusammensetzung, wie z. B. das Terpenthinöl in Ameisensäure u. s. w. Eine weitere Theilnahme an dem Stoffwechsel in den Pflanzen hat man keinen haltbaren Grund, den ätherischen Oelen zuzugestehen. Da aus den erwähnten Verbindungen Zucker entsteht, der Zucker aber, wie die Entwicklung der Samen zeigt, in Cellulose überzugehen fähig ist, so können wir sagen, dass in einer zahlreichen Menge von Pflanzen die Erzeugung der Cellulose, die Zellenbildung in der Weise vor sich geht, dass ein in Wasser löslicher, folglich der Bewegung fähiger Bestandtheil der Pflanzen sich in ein Kohlehydrat zerlegt, welches in Cellulose übergeht, während ein Theil seiner Elemente als ätherisches Oel abgeschieden wird und unter geeigneten Verhältnissen zur Erzeugung von Harzen und niederzusammengesetzten fetten Säuren Veranlassung giebt. Die Bildung von Harzen aus ätherischen Oelen wird bei Gegenwart von Sauerstoff um so leichter und schneller vor sich gehen, als hier die ätherischen Oele im Abscheidungsmomente, im sogenannten *status nascens* mit Sauerstoff zusammentreffen; der *status nascens* ist aber bekanntlich derjenige Zustand, in dem ein Körper die grösste Neigung besitzt, sich mit einem anderen zu verbinden.

Pflanzen, die keine ätherischen Oele enthalten, produciren andere Substanzen, die durch Fermente in ein Kohlehydrat, das der Umwandlung in Cellulose fähig ist, und einen Stoff zerfallen, der nicht die Eigenschaften eines ätherischen Oeles besitzt. So enthalten die Salix- und Populus-Arten Salicin und Populin, *Aesculus Hippocastanum* das Aesculin, Materien, die durch Einwirkung von Fermenten neben einem Kohlehydrat einen anderen nicht flüchtigen Stoff erzeugen. Während das durch Spaltung entstandene Kohlehydrat in Cellulose übergeht und zur Zellenbildung den Anstoss giebt, wird das zweite, neben dem Kohlehydrat gebildete Produkt, wenn es in Wasser löslich ist, weiter geführt und zu verschiedenen Functionen verwendet werden, während es sich, wenn es in Wasser unlöslich ist, an der Stelle, wo es entstanden ist, ablagern und keine weiteren Metamorphosen erleiden wird. So finden wir das Alizarin in der Wurzel der *Rubia tinctorum*, nicht in den Blättern und Stengeln dieser Pflanze, da es in der Wurzel durch Einwirkung eines (von Schunk entdeckten) Fermentes gebildet wurde und in Wasser unlöslich ist, während der neben Alizarin entstandene Zucker, als löslich in Wasser, fortgeführt und zur Bildung von Zellen verwendet werden wird.

Es scheint demnach zwei Bildungsweisen von Cellulose zu geben, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass bei der einen neben einem Kohlehydrat ein Stoff entsteht, der keine weitere Verwendung im Stoffwechsel findet, während bei der anderen eine lösliche Materie neben dem Kohlehydrat erzeugt wird, die zu weiteren Metamorphosen in andere Theile der Pflanze fortgeführt wird.

Ich bemerke hierbei, dass die Existenz von Stoffen, die durch Säuren und Fermente ein ätherisches Oel geben, auf die Entstehung der Ferment-Oele ein Licht zu werfen scheint. Solche Materien mögen in allen Pflanzen, wenn auch in manchen in unendlich kleiner Menge vorhanden sein, und bei der Gährung derselben sich zerlegen und zur Entstehung eines ätherischen Oeles Veranlassung geben.

XXIX.
Pyroretin, ein fossiles Harz der böhmischen Braunkohlenformation.

1) Ueber Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Von

Dr. A. E. Reuss.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XII.)

Dieses Harz hat sich in der der Braunkohlenformation angehörigen Pechkohle auf der Segengotteszeche zwischen Salesl und Proboscht unweit Aussig in Böhmen gefunden. Es kommt dort theils in nuss- bis kopfgrossen unregelmässigen Knollen vor; theils bildet es bis mehrere Zoll dicke plattenförmige Massen, welche der Schichtung der Kohle selbst conform liegen. In dieser Richtung wird es auch von unterbrochenen Kluftflächen durchzogen, die ihm einen Anschein von Schichtung ertheilen, ist aber ausserdem noch stark und unregelmässig zerklüftet.

Es ist sehr spröde und zerbrechlich; selbst bei geringer Kraftanwendung zerbröckelt es in zahllose kleine scharfkantige Fragmente. Die Farbe, ist bräunlichschwarz, der Glanz ein wenig intensiver fettiger Pechglanz. Bei flüchtiger Betrachtung hat es eine grosse Aehnlichkeit mit mancher bröcklichen Braunkohle und wurde auch anfänglich von den Bergleuten dafür gehalten und als Kohlenklein auf die Halden gestürzt, bis das Schmelzen desselben und der eigenthümliche Geruch bei dem Verbrennen sie eines Bessern belehrte.

Das Harz lässt sich sehr leicht zu einem dunkel-holzbraunen Pulver zerreiben. Die Härte ist beiläufig jene des Gypses. Das specifische Gewicht zeigt sich je nach der verschiedenen Reinheit und grössern oder geringern Beimengung von erdigen Bestandtheilen nicht unbedeutenden Schwankungen unterworfen; es wechselt nach mehrfachen Versuchen zwischen 1,05 und 1,18.

An der Kerzenflamme entzündet sich das Harz leicht und verbrennt mit heller, rothgelber, stark rauchender Flamme, wobei es einen intensiven Geruch, ähnlich dem des brennenden Bernsteins, entwickelt und eine schwarze kleinblasige Kohle hinterlässt, die sich nur schwer einäschern lässt. Erhitzt wird es schwarz und schmilzt leicht, wobei es aber sich unter Blasenwerfen sogleich zu zersetzen beginnt, indem es graulichweisse Dämpfe ausstösst und den vorerwähnten Geruch verbreitet. Bei dem Erkalten erstarrt es zu einer zusammenhängenden, blasigen schwarzen asphaltähnlichen Masse.

Bekanntlich liegt die Braunkohlenformation bei Grosspriesen, Binnowe, Salesl und Proboscht am rechten Elbufer zwischen mächtigen basaltischen Massen eingeschoben. Basalte und basaltische Conglomerate bilden ihre Unterlage, so wie sie auch von der mächtigen Basaltdecke des Schreckensteiner Gebirges, das sich bei Pohorz bis zu 2069′ über die Nordsee erhebt, überlagert wird. Dem hohen Drucke, welchem unter diesen Umständen die wenig mächtigen Kohlenflötze unterworfen waren, ist es ohne Zweifel zuzuschreiben, dass ihre Beschaffenheit von jener der Braunkohle des übrigen nordwestlichen Böhmens bedeutend abweicht. Sie stellt nämlich grösstentheils eine sehr schöne compacte Pechkohle von ausgezeichnet muschligem Bruche und intensivem Pechglanze dar.

Die Kohlenflötze werden von zahlreichen, eine bis mehrere Klaftern mächtigen Basaltgängen durchsetzt, welche gleich Wurzeln aus dem überliegenden Basaltgebirge durch die ganzen nicht sehr mächtigen Schichten der dortigen Braunkohlenformation zu den darunter liegenden basaltischen Massen hinabreichen, beide mit einander verbindend. Es sind die Ausfüllungen der Spalten, durch welche die feurigflüssige Basaltmasse, die Kohlenschichten durchbrechend, emporgestiegen ist, um sich darüber zu ergiessen und zu einem mächtigen Basaltgebirge aufzuthürmen.

Dass es dabei an mannigfachen Einwirkungen der heissen plutonischen Masse auf die Glieder der Kohlenformation nicht fehlen konnte, ist leicht einzusehen. Hier

interessiren uns zunächst nur jene, welche sie unmittelbar auf die Kohlenflötze selbst ausgeübt hat. Es sind dieselben theils mechanischer, theils chemischer Art. Zu den ersteren gehören vor Allem die zahlreichen Verwerfungen der Kohlenflötze, die mitunter mehrere Klaftern betragen. Diese sind ferner den Basaltgängen zunächst nicht selten ganz zertrümmert; jede Spur von Schichtung ist verschwunden, die ganze Masse besteht aus eckigen Bruchstücken, die durch zerreibliche Kohlensubstanz nur locker verbunden sind; diese russige Kohlenmasse erstreckt sich an manchen Stellen selbst bis in den Basaltgang, indem sie in die Klüfte desselben eindringt und sie überzieht.

An andern Orten erscheint die Kohle längs der Berührungsfläche mit dem Basalte in 2—3 Zoll lange und $^3/_4$—$1^1/_2$ Zoll dicke unregelmässige polygone Säulchen zerspalten, die sämmtlich senkrecht auf der Berührungsfläche des Basaltes stehen, allen ihren Unebenheiten folgend. Die Kohlenprismen sind gewöhnlich mit einer dünnen Schichte von sehr klein krystallisirtem gelblichweissen Kalkspath überkleidet. Damit ist aber auch zugleich eine chemische Umwandlung verbunden. Die Kohle zeigt nämlich eine eisenschwarze Farbe, schwachen unvollkommen metallischen Glanz, auf den Klüften zuweilen bunte, angelaufene Farben und bei genauerer Prüfung zeigt es sich, dass sie ihren Bitumgehalt verloren habe und in anthrazitische Masse verwandelt sei.

Dieselbe Metamorphose — Umbildung in natürliche Coaks — lässt sich bisweilen auch ohne die säulenförmige Zerspaltung wahrnehmen, in welchem Falle sie sich nicht selten von der Basaltgrenze aus 1—2 Fuss weit in die Kohlenmasse hinein erstreckt. In etwas grösserer Entfernung von dem Basaltgange stösst man nun auf das oben beschriebene Harz, das sich auch bis in das Liegende der Kohle, einen grauen oder grünlich-schwarzen Thon, hinabzieht.

Hier liegt nun gewiss die Idee nahe, dass dasselbe aus den harzigen Bestandtheilen der Kohle bestehe, die in Folge der Einwirkung der intensiven Hitze des Basaltes aus der Kohle gleichsam ausgesaigert oder verflüchtigt

wurden, um sich sodann in einiger Entfernung in den kälteren Theilen wieder zu condensiren und zu den erwähnten Harzmassen anzusammeln. Dass dabei keine vollkommene Zersetzung eintrat, mag seinen Grund in dem hohen Drucke und dem Ausschlusse der atmosphärischen Luft finden.

So annehmbar die eben näher erörterte Entstehungsweise, welche ich auch in dem dem Harze beigelegten Namen auszudrücken versuchte, auch an sich zu sein scheint, so war es doch unerlässlich, sich durch eine analytische Untersuchung des fossilen Harzes die Ueberzeugung zu verschaffen, ob die chemische Zusammensetzung desselben der obigen Erklärungsweise nicht entgegenstehe oder ob sie ihr vielmehr günstig sei. Die unten mitgetheilte chemische Analyse verträgt sich aber mit dieser genetischen Ansicht nicht nur sehr wohl, sondern liefert für dieselbe vielmehr neue Unterstützungsgründe.

---

2) Analyse des Pyroretins.

Von

Johann Staněk.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XII.)

Das spec. Gewicht des Harzes wurde bei 13° C. = 1,185 gefunden. Das gepulverte Harz löst sich nur zum Theil in kochendem Alkohol auf. Der Rückstand, der bei dieser Behandlung bleibt, ist ohne Zersetzung in keiner Flüssigkeit löslich, concentrirte Kalilauge löst nicht eine Spur davon. Der kochende alkoholische Auszug setzt beim Erkalten eine kleine Menge eines pulvrigen Niederschlages ab. Die davon abfiltrirte Lösung lässt nach dem Verdampfen eine braune, colophoniumähnliche Masse zurück, die durch Auflösen in Aether gereinigt wird, der eine kleine Menge einer schwarzen flockigen Materie ungelöst lässt. Nach Verjagen des Aethers bleibt eine spröde Harzmasse von schön rothbrauner Farbe zurück, die sich zu einem viel leichteren, braunen Pulver zerreiben lässt. Dieses Harz scheint ein Gemenge zu sein von zwei Harzen, dem-

jenigen, wovon sich ein Theil aus der heissen alkoholischen Flüssigkeit absetzt und einem anderen sauerstoffärmeren Harze. Bei 100° C. erweichen diese Harze, erleiden eine beginnende Schmelzung und nehmen, längere Zeit bei dieser Temperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt, Sauerstoff in merklicher Menge auf.

Ich lasse hier einige Analysen dieser Harze folgen.

0,1232 des aus dem heissen Alkoholauszuge niederfallenden pulvrigen Harzes, bei 100° C. getrocknet, gaben:

0,3615 Kohlensäure und 0,1045 Wasser.

Das Harz enthält keinen feuerbeständigen Rückstand.

Dies entspricht auf 100 Theile berechnet folgender Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.
40 Aeq.	Kohlenstoff	240	80,00	80,02
28 „	Wasserstoff	28	9.33	9,42
4 „	Sauerstoff	32	10,67	10,56
		300	100,00	100,00

Der Zusammensetzung nach unterscheidet sich dieses Harz von der Sylvin- oder Pimarsäure und der Copaivasäure ($C_{40}H_{30}O_4$) durch einen Mindergehalt von 2 Aequiv. Wasserstoff. Von dem Betaharze des Harzes von *Pinus Abies* nach Johnston $= C_{40}H_{29}O_5$ nur durch die Elemente von 1 Aequivalent Wasser. Das *a* Harz des Sandarach ($= C_{40}H_{32}O_6$) und der saure Theil des Damarharzes ($= C_{40}H_{30}O_6$) enthalten nur die Elemente von 2 Aeq. Wasser mehr als das in Rede stehende Harz. Dieses enthält um 2 Aequivalente Sauerstoff weniger als das von Professor Rochleder analysirte, ebenfalls in Böhmen vorkommende, fossile Harz und das mit demselben gleich zusammengesetzte Perubalsamharz. Der Guajaquillit ($= C_{40}H_{26}O_6$) könnte durch Oxydation aus einem Harze von der Formel $C_{40}H_{28}O_4$ unter Ausscheidung von 2 Aequivalenten Wasserstoff und Aufnahme von 2 Aequivalenten Sauerstoff entstanden sein.

Die Formel $C_{40}H_{28}O_4$ lässt dieses Harz als ein Substitutionsprodukt eines ätherischen Oeles aus der Familie der *Camphene* erscheinen, entstanden durch Ersatz von

4 Aequivalenten Wasserstoff durch 4 Aequivalente Sauerstoff, denn

$$(O_{40}H_{32} - H_4 + O_4) = C_{40}H_{28}O_4.$$

Der durch heissen Alkohol ausgezogene, von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Harze getrennte und durch Aether gereinigte Antheil des fossilen Harzes gab bei 100° C. getrocknet folgende Zahlen:

0,1800 Harz gaben 0,5352 Kohlensäure und 0,1534 Wasser, oder auf 100 Theile berechnet:

				Berechnet.	Gefunden.
80	Acq.	Kohlenstoff	480	81;08	81,09
56	„	Wasserstoff	56	9,46	9,47
7	„	Sauerstoff	56	9,46	9,44
			592	100,00	100,00

Die Formel $C_{80}H_{56}O_7$ lässt sich als der Ausdruck der Zusammensetzung eines Gemenges von $C_{40}H_{28}O_3$ und $C_{40}H_{28}O_4$ zu gleichen Theilen betrachten. Das Harz $C_{40}H_{28}O_4$ ist höchst wahrscheinlich identisch mit dem früher besprochenen Harze. Dieses Harz stösst beim Erhitzen einen starken Weihrauchgeruch aus, verbrennt mit leuchtender russender Flamme ohne Rückstand.

Die Zusammensetzung beider analysirten Harze, so wie der Weihrauchgeruch bei Zersetzung durch erhöhte Temperatur sprechen für die Abstammung von Pflanzen aus der Familie der Coniferen.

Der in Alkohol und Aether, so wie in alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Bestandtheil des fossilen Harzes scheint das Produkt der Zersetzung eines Harzes durch höhere Temperatur zu sein. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

I. 0,208 Substanz gaben 0,5173 Kohlensäure und 0,198 Wasser.

II. 0,1980 Substanz gaben 0,4918 Kohlensäure und 0,1153 Wasser.

III. 0,2122 Substanz hinterliessen 0,0127 oder 5,999 p. C. feuerbeständigen Rückstand.

Auf 100 Theile berechnet nach Abzug der Asche:

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
39 Aeq. Kohlenstoff	234	76,97	76,64	76,77
22 „ Wasserstoff	22	7,24	7,31	7,30
6 „ Sauerstoff	48	15,79	16,05	15,93
	304	100,00	100,00	100,00

Das Harz $C_{39}H_{22}O_6$ lässt sich mit Wahrscheinlichkeit aus einem Harze von der Zusammensetzung $C_{40}H_{23}O_9 = (C_{40}H_{32} - H_9 + O_9)$ durch Austreten von 1 Aequivalent Wasser und einem Atom Kohlensäure entstanden denken $(C_{40}H_{23}O_9)-(HO+CO_2)=C_{39}H_{22}O_6$, es wäre gleichsam das Aceton einer Harzsäure.

Beim Erhitzen stösst diese Substanz den Geruch von *oleum succini empyreumaticum* aus.

Der feuerbeständige Theil besteht hauptsächlich aus kieselsaurer Thonerde, Eisenoxyd, Bitterde und Spuren von Kalk und schwefelsaurem Kali.

Die Zusammensetzung der drei Bestandtheile dieses fossilen Harzes, ihre Eigenschaften, der geringe Gehalt an feuerbeständigen Bestandtheilen, von denen der in Lösungsmitteln unlösliche Theil nur 6 p. C., der lösliche nichts enthält, die Abwesenheit aller humusartigen Substanzen, die durch die Veränderung des Holzes entstehen, scheinen mit Bestimmtheit zu erweisen, dass dieses fossile Harz aus harzhaltigen Kohlen durch erhöhte Temperatur ausgeschmolzen, gleichsam ausgesaigert wurde, eine Temperatur, die so hoch war, dass ein Theil des Harzes unter Bildung von Kohlensäure und Wasser eine beginnende Zersetzung erlitt.

Diese aus der Analyse des fossilen Harzes abgeleiteten Ansichten stimmen vollkommen mit den vom Herrn Prof. Dr. E. Reuss aus geologischen Betrachtungen geschöpften und weiter oben ausgesprochenen Ansichten überein.

XXX.
Ueber den Walrath.

Von

W. Heintz.

(Pogg. Ann. XCII, p. 588.)

(Schluss von Band LXII, pag. 482.)

Aus den bisherigen Untersuchungen des Verf. ging hervor, dass der Walrath nur 4 fette Säuren, nämlich Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Laurostearinsäure enthalte. Dabei war es auffallend, dass doch eine gewisse, aus den fractionirten Fällungen ausgeschiedene Säureportion einen viel niedrigeren Schmelzpunkt (32,3° C.) hatte, als der der niedrigst schmelzbaren, nämlich der Laurostearinsäure (43,6° C.) ist. Den Verdacht der Beimischung von Oelsäure konnte der Verf. nicht hegen und so blieb für diesen Widerspruch kein anderer Erklärungsgrund, als der eines Gemisches (nach Art der Stearinsäure) von zwei Säuren mit höherem Schmelzpunkt, die in gewissen Verhältnissen vereinigt einen niedrigeren Schmelzpunkt haben, als der der niedrigst schmelzbaren ist. So verhielt es sich in der That, wie der directe Versuch mit Myristinsäure und Laurostearinsäure zeigte.

Da der Verf. im Laufe seiner Arbeit sich reine Säuren zu verschaffen Gelegenheit gehabt, so hat er die mühevolle Arbeit unternommen, zu untersuchen, wie die genannten Säuren bei verschiedenen Mischungen in Bezug auf Schmelzpunkt, Erstarren u. s. w. sich verhalten. Wir theilen diese Resultate in nachstehender Tabelle mit.

	Stearinsäure.	Palmitinsäure.	Schmelzpunkt.	Erstarrungsp.	Art des Erstarrens.
Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure.	100	0	69,2° C.	—	schuppig krystallinisch.
	90	10	67,2	62,5°	ebenso.
	80	20	65,3	60,3	fein nadelig krystallinisch.
	70	30	62,9	59,3	ebenso.
	60	40	60,3	56,5	unkrystallinisch höckerig.
	50	50	56,6	55,0	grossblätterig krystallinisch.
	40	60	56,3	54,5	ebenso.
	35	65	55,6	54,3	unkrystall., wellig, glänzend.
	32,5	67,5	55,2	54	ebenso.
	30	70	55,1	54	unkryst., wellig, glanzlos.
	20	80	57,5	53,8	sehr undeutlich nadelig.
	10	90	60,1	54,5	schön nadelig krystallinisch.
	0	100	62,0	—	schuppig krystallin.
	Palmitinsäure.	Myristinsäure.			
Palmitinsäure und Myristinsäure.	100	0	62	—	ebenso.
	95	5	61,1	58	ebenso.
	90	10	60,1	55,7	ebenso.
	80	20	58	53,5	schuppig, auch sehr undeutl. nadelig.
	70	30	54,9	51,3	äusserst fein nadelig.
	60	40	51,5	49,5	unkryst. höckerig.
	50	50	47,8	45,3	grossblätterig krystallinisch.
	40	60	47	43,7	undeutlich blätterig.
	35	65	46,5	—	unkryst. opak.
	32,5	67,5	46,2	44	ebenso.
	30	70	46,2	43,7	ebenso.
	20	80	49,5	41,3	unkrystallinisch,
	10	90	51,8	45,3	in langen Nadeln.
	0	100	53,8	—	schuppig krystallinisch.
	Myristinsäure.	Laurostearins.			
Myristinsäure und Laurostearinsäure.	100	0	53,8	—	ebenso.
	90	10	51,8	47,3	ebenso.
	80	20	49,6	44,5	fein kryst., weder Nadeln noch Schuppen erkennbar.
	70	30	46,7	39	ebenso.
	60	40	43	39	unkryst. mit einzelnen glänzenden Stellen.
	50	50	37,4	35,7	grossblätterig krystallinisch.
	40	60	36,7	33,5	unkryst. mit einzelnen glänzenden Stellen.
	30	70	35,1	32,3	unkryst. wellig.
	20	80	38,5	33	ebenso.
	10	90	41,3	36	nadelig krystallinisch.
	0	100	43,6	—	schuppig krystallinisch.

	Stearinsäure.	Myristinsäure.	Schmelzpunkt.	Art des Erstarrens.
Stearinsäure und Palmitinsäure.	0	100	53,8° C.	schuppig krystallinisch.
	10	90	51,7	unkryst. opak.
	20	80	47,8	undeutlich krystallinisch.
	30	70	48,2	blätterig do.
	40	60	50,4	schön grossblätterig.
	50	50	54,5	unkryst. opak.
	60	40	59,8	beginnende schuppige Krystallis.
	70	30	62,8	deutlichere „ „
	80	20	65	noch deutl. „ „
	90	10	67,1	deutlich „ „
	100	0	69,2	schuppig krystallinisch.
	Palmitinsäure.	Laurostearinsäure.		
Palmitinsäure und Laurostearinsäure.	0	100	43,6	ebenso.
	10	90	41,5	unkrystallinisch.
	20	80	37,1	fein kryst., undeutlich.
	30	70	38,3	kleinblätterig.
	40	60	40,1	schön grossblätterig.
	50	50	47	fast ganz unkryst. und opak.
	60	40	51,2	körnig, undeutl. schuppig krystallinisch.
	70	30	54,5	deutlicher schuppig.
	80	20	57,4	noch deutl. „
	90	10	59,8	deutlich „
	100	0	62	schuppig krystallinisch.
	Stearinsäure.	Laurostearinsäure.		
	0	100	43,6	ebenso.
	10	90	41,5	unkrystallinisch.
	20	80	38,5	„ warzenförmig.
	30	70	43,4	auf der Oberfläche bildeten sich glänzende Flächen kleiner Krystalle.
	40	60	50,8	unkrystallinisch warzig.
	50	50	55,8	fast unkryst., schwach körnig.
	60	40	59,0	deutlich körnig, beginnend schuppig.
	70	30	62,0	etwas deutlicher körnig schuppig.
	80	20	64,7	deutlich schuppig krystallinisch.
	90	10	67,0	ebenso.
	100	0	69,2	ebenso.

Die allgemeinen Schlüsse, welche zu ziehen sind, ergeben sich aus dieser Tabelle, und wir machen nur auf einige Thatsachen aufmerksam. Schmilzt man 9 Th. einer fetten Säure mit 1 Th. einer andern, die 4 C mehr enthält (z. B. Palmitinsäure und Myristinsäure), zusammen, so hat dieses Gemisch einen eben so hohen Schmelzpunkt, wie das aus 9 Th. der erstern und 1 Th. einer von ihr um den Mindergehalt von 4 C unterschiedenen Säure (z. B. Myristinsäure und Laurostearinsäure). Dagegen ist die Structur der beiden Gemische nach dem Erstarren sehr verschieden.

Das Gemisch mit niedrigstem Schmelzpunkt hat im Allgemeinen auch den niedrigsten Erstarrungspunkt, doch hat der Verf. häufig auch bei demselben Gemisch Variationen im Erstarrungspunkt bemerkt und legt daher selbst auf die angeführten Zahlen keinen grossen Werth.

Ein Gemenge gleicher Theile zweier fetten Säuren, die sich in ihrer Zusammensetzung nur durch C_4H_4 unterscheiden, erstarrt jedenfalls in schönen glänzenden Blättern.

Die Vermuthung, dass etwa das Gemisch mit niedrigstem Schmelzpunkt eine chemische Verbindung sein könnte, glaubt der Verf. nicht gegründet 1) weil gerade dieses Gemenge keine krystallinische Gestalt zeigt, 2) weil die Gewichtsverhältnisse darin in der Regel keinem einfachen Atomenverhältnisse entsprechen.

Aus den oben angeführten Resultaten der Schmelzpunktsbestimmungen ergab sich, dass keines der Säuregemische einen so niedrigen Schmelzpunkt besitzt, als der Verf. bei einer während seiner Untersuchung erhaltenen Säureportion fand (32,3°) und er vermuthete daher, dass eine andere Säure, zu dem Gemisch zweier hinzugefügt, den Schmelzpunkt des letztern noch erniedrigen könne. Dies bestätigte sich auch durch directe Versuche und zwar geschieht es durch Hinzufügung einer Säure, die C_4H_4 mehr enthält, als die kohlenstoffreichste des Gemenges. Es wurden 20 Th. des Gemisches von Myristinsäure und Palmitinsäure mit dem Schmelzpunkt 46,2° gemengt mit

1 Th. Stearins.,	und	der	Schmelzp.	wurde		45,2° C.		die Art des Erstarrens unkrystallin.
2 „	„	„	„	„	„	44,5		
3 „	„	„	„	„	„	44		
4 „	„	„	„	„	„	43,8		
5 „	„	„	„	„	„	44,6		
6 „	„	„	„	„	„	45,4		
7 „	„	„	„	„	„	46		
8 „	„	„	„	„	„	46,5		

Es wurden ferner 20 Th. des Gemenges von Myristinsäure und Laurostearinsäure mit 35,1° C. Schmelzpunkt gemengt mit

1 Th. Palmitins.,	und	der	Schmelzp.	wurde		33,9° C.	die Art des Erstarrens unkrystallin.
2 „	„	„	„	„	„	33,1	
3 „	„	„	„	„	„	32,2	
4 „	„	„	„	„	„	32,7	
5 „	„	„	„	„	„	33,7	
6 „	„	„	„	„	„	34,6	
7 „	„	„	„	„	„	35,3	
8 „	„	„	„	„	„	36	
9 „	„	„	„	„	„	37,3	undeutl. feinnadelig.
10 „	„	„	„	„	„	38,8	feinnadel.

Mit Rücksicht auf die schon früher von ihm aufgestellte Ansicht, dass in den Verseifungsprodukten keines Fettes eine Säure enthalten sei, deren Kohlen- und Wasserstoffatome nicht durch 4 getheilt werden könne, unterwirft der Verf. die dieser Ansicht sich nicht fügenden Fettsäuren folgender Beurtheilung:

Brodie's Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$ mit 78—79° C. Schmelzpunkt hat, verglichen mit der Stearinsäure und Arachinsäure, einen zu niedrigen Schmelzpunkt, da schon $C_{44}H_{44}O_4$ bei 74 — 75° schmilzt und mit Zunahme von C_4H_4 der Schmelzpunkt beträchtlicher steigt. Ein gleicher Grund gilt für Mulder's Säure aus dem Behenöl von 83° Schmelzpunkt und 81,63 p. C. Kohlenstoffgehalt, da schon Melissinsäure mit 80 p. C. Kohlenstoff bei 88 — 89° schmilzt. Mulder's Behensäure (76° Schmelzpunkt) war wahrschein-

lich ein Gemenge der erstern mit Butinsäure oder Stearinsäure.

Luck's Madiasäure hält der Verf. für das Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure, welches er selbst Anthropinsäure genannt hatte. Luck's Bogbuttersäure (51° Schmelzpunkt) soll das niedrigstschmelzbare Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure sein, welches durch Beimischung einer dritten Säure noch im Schmelzpunkt um einige Grade herabgedrückt ist.

Dass Margarinsäure und Cetinsäure nicht selbstständig existiren, hat der Verf. schon früher nachgewiesen. Ein Gleiches gilt von Hardwick's β Bassinsäure und Walter's Behensäure, die gleiche Zusammensetzung mit der Cetinsäure haben sollen. Hardwick's Säure kann als Gemenge von 80—90 Th. Palmitinsäure mit 10—20 Th. Myristinsäure und Walter's Säure als Gemenge von 75 Th. Palmitinsäure mit 25 Th. Myristinsäure betrachtet werden.

Schwarz's Palmitinsäure ist wesentlich auch ein Gemisch aus Palmitinsäure und Myristinsäure. v. Borck's Stillistearinsäure ($C_{30}H_{30}O_4$) von 61—62° Schmelzpunkt ist Palmitinsäure, womit die Analyse des Silbersalzes übereinstimmt.

Eichhorn's Solanostearinsäure besteht aus Palmitinsäure und Myristinsäure (Schmelzpunkt 50°), Bromeis's Cocinsäure ($C_{26}H_{26}O_4$) mit 35° Schmelzpunkt ist das niedrigst schmelzende Gemisch von Myristinsäure und Laurostearinsäure. Damit stimmt auch die Analyse überein. St. Evre's Cocinsäure ($C_{22}H_{22}O_4$), Schmelzpunkt 34,7°, ist wahrscheinlich ein Gemisch aus Laurostearinsäure und Caprinsäure.

Die Säuren von $C_{18}H_{18}O_4$ abwärts gehören nicht in diese Kathegorie, da sie nicht an Glycerin gebunden in Fetten beobachtet sind. Ob Chevreul's Phocensäure identisch mit der Baldriansäure oder ein Gemisch aus Buttersäure und Caprinsäure sei, lässt der Verf. dahingestellt.

In seiner ersten Mittheilung über den Walrath (dies. Journ. LVII, pag. 31) erwähnt der Verf. eines sehr leicht schmelzbaren (oder wie er jetzt sagt flüssigen) Körpers, der bei der Verseifung zugleich mit dem Aethal in Alkohol

gelöst blieb und nur schwer zu reinigen war. Er hat auch dieses Mal denselben nur in geringer Menge und nicht frei von Aethal bekommen, ihn aber doch analysirt und glaubt im Allgemeinen aus der Analyse den Schluss ziehen zu dürfen, dass der fragliche Körper nahezu gleiche Atome Kohlenstoff und Wasserstoff enthalte, also nicht in die Reihe der Alkohole gehöre.

Schliesslich erklärt der Verfasser die Ansicht Pohl's (Sitzungsber. d. Wiener Akademie 1853, p. 485), wornach die Myristinsäure aus $C_{27}H_{27}O_4$ oder $C_{26}H_{26}O_4$ und die Palmitinsäure aus $C_{30}H_{30}O_4$ bestehen sollen, für irrthümlich.

XXXI.
Ueber den Schmelzpunkt des chemisch reinen Stearins.

Von

Heintz.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Schon im Jahre 1849 ist der Königl. Akademie der Wissenschaften die Beobachtung des Verfassers mitgetheilt worden, dass das aus dem Hammeltalg dargestellte Stearin bei 51° bis 52° C. durchsichtig wird, diese Durchsichtigkeit aber bei erhöhter Temperatur wieder verliert und endlich bei 62° C. wirklich schmilzt. Herr Heintz hielt früher das erste Durchsichtigwerden für kein wahres Schmelzen, hat sich aber später überzeugt, dass das Stearin in kleinen Mengen bis 51—52° C. erhitzt wirklich flüssig wird, wie dies zuerst von P. Duffy*) behauptet worden ist. In grösseren Mengen erhitzt, ist in jedem Zeitmomente nur eine sehr kleine Menge des Stearins wirklich flüssig, da das

*) Dies. Journ. LVIII, 358.

flüssige eben so schnell wieder fest wird. — Herr Heintz hat die Ursache dieser Erscheinung durch lange Zeit vergebens zu erforschen gesucht. Zunächst musste nämlich dargethan werden, dass das *chemisch reine* Stearin ebenfalls zwei Schmelzpunkte besitzt. Dies aus den natürlichen Fetten zu gewinnen ist nicht möglich. Neuerdings hat die Methode von Berthelot*), künstlich die Fette aus den fetten Säuren und Glycerin zu reconstituiren, uns dazu ein Mittel an die Hand gegeben. Das nach dieser Methode gewonnene chemisch reine Stearin besitzt ebenfalls zwei Schmelzpunkte. Zuerst nämlich wird es bei 55° C. flüssig, dann erstarrt es wieder und schmilzt von Neuem erst bei 71,6° C. Hieraus folgt, dass diese Eigenthümlichkeit des Stearins nicht abhängig davon ist, dass es mit einem andern Fett, etwa Palmitin gemischt ist, welches in dem aus Hammelfett dargestellten Stearin noch vorhanden ist, sondern dass zwei Modificationen des Stearins existiren, die sich durch ihren Schmelzpunkt unterscheiden und leicht in einander übergeführt werden können, nämlich durch eine bestimmte Temperatur. Die, welche den höhern Schmelzpunkt besitzt, entsteht zwischen 55—60° C., die mit dem niedrigen, wenn über 71,6° C. erhitztes Stearin rasch erkaltet wird. Hr. Heintz hat ferner das chemisch reine Stearin analytisch untersucht, aber nicht durch die Elementaranalyse, sondern durch die Zerlegung in Stearinsäure und Glycerin. Er fand, dass 100 Theile Stearin 95,50 Theile Stearinsäure und 10,22 Th. Glycerin lieferte. Letzteres durfte jedoch nur unter der Luftpumpe getrocknet werden, da sich ergab, dass das Glycerin bei 100—110° C. langsam verdunstet. Hieraus folgt, dass das Stearin ein Tristearin ist. Ist es nach der Formel $(C_{36}H_{35}O_3 + HO) + (C_{36}H_{35}O_3 + C_6H_3O)$ zusammengesetzt, so muss es bei der Verseifung 95,73 p. C. Stearinsäure und 10,34 Theile Glycerin liefern.

*) Dies. Journ. LX, 193.

XXXII.

Ueber den Speichel von *Dolium galea* Lam.

Von

Troschel,
Prof. in Bonn.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad. Aug. 1854.)

Es ist durch die Untersuchungen von Quoy und Gaimard in der *Voyage de l'Astrolabe* bekannt, dass die Gattungen *Dolium* und *Cassis* so ungewöhnlich grosse Speicheldrüsen besitzen, dass dieselben einen beträchtlichen Theil der Leibeshöhle erfüllen. Auch die Gestalt dieser Speicheldrüsen ist ebenda beschrieben: sie bestehen aus zwei getrennten Abschnitten, von denen der hintere grösser und häutig ist, eine grosse Menge Flüssigkeit in sich aufnehmen kann, und mit dem vorderen, kleineren, drüsigen Abschnitt durch einen Stiel verbunden ist. Der Ausführungsgang öffnet sich am vorderen Ende des übermässig grossen Rüssels. Ueber die Beschaffenheit und die Menge des in den Speicheldrüsen sich bildenden Inhaltes haben die erwähnten Naturforscher keine Angabe gemacht, es scheint auch sonst nirgend eine Nachricht über diesen Gegenstand niedergelegt zu sein.

In Messina habe ich im vorigen Herbst Gelegenheit gehabt, eine der grössten Schnecken, *Dolium galea* Lam., zu untersuchen. Ich kann die Angaben über die grossen, aus zwei Abtheilungen bestehenden, Speicheldrüsen bestätigen. Die hintere Abtheilung ist weiss gefärbt, von glatter Oberfläche, und übertrifft an Grösse ein Taubenei. Noch in Weingeist, und an Exemplaren, die während des Lebens den Inhalt entleert hatten, sind diese Organe reichlich 1½ Zoll lang und über 1 Zoll breit. Sie sind häutig, nicht drüsig, und lassen sich wegen der grossen Menge von Abtheilungen, die mit einer wässrigen Flüssigkeit und mit zahlreichen Luftbläschen angefüllt sind, mit einem Schwamme vergleichen. Ihre Oberfläche ist

jedoch von einer starken Membran überzogen. Die vielen sehr kleinen Luftbläschen habe ich am frischen Thiere sowohl, wie an Weingeistexemplaren gefunden. Der Stiel, welcher beide Abtheilungen der Speicheldrüsen mit einander verbindet, ist 1 bis 1½ Linien lang. Er durchbohrt mit seiner ganzen Weite die vordere viel kleinere Abtheilung, die also gewissermassen nur einen drüsigen Ring um den Ausführungsgang der hinteren Abtheilung bildet. In Weingeist haben sich diese vorderen Abtheilungen hellroth gefärbt. Die Ausführungsgänge gehen dann als weite, lange Schläuche durch den Schlundring des Nervensystems hindurch, und münden jederseits neben und vor der Zunge (Reibmembran) in die Mundhöhle. Diese Oeffnungen sind etwa 1 Linie weit, und durch sie lassen sich leicht die ganzen, noch in Weingeist 4 Zoll langen Ausführungsgänge mit Luft aufblasen.

Am 10. October vorigen Jahres hatte ich bei einer Fahrt auf dem Hafen von Messina zwei Stück *Dolium galea* Lam. von Fischern gekauft. Die Schnecken waren vermuthlich kurz zuvor im Hafen gefangen, denn die Leute waren beschäftigt, mit einer Art Schleppnetz im Grunde zu fischen.

Nach der Rückkehr in die Wohnung schickte ich mich bald an, von diesen Thieren die Schalen zu entfernen, um die blossen Thiere in Weingeist zu conserviren. Ich zerschlug an dem einen Exemplare die dünne Schale in der Gegend der Spira, und alsbald streckte das Thier, wie ich es schon in früheren Fällen bemerkt hatte, sich selbst weit aus der Schale heraus, und schob auch den Rüssel so weit aus dem Munde hervor, wie es anging. Der Rüssel erlangte so eine Länge von 6 bis 7 Zoll, während er eine Dicke von etwa 1 Zoll behielt. Mit diesem Rüssel fuhr das Thier nach allen Seiten umher, wie wenn es sich vertheidigen wollte. Als ich den Rüssel nahe vor seinem abgestutzten, ein wenig trompetenartig erweiterten Ende mit zwei Fingern anfasste, um ihn näher in Augenschein zu nehmen, spritzte das Thier plötzlich, glücklicherweise ohne mein Auge zu treffen, einen dicken Strahl einer glashellen Flüssigkeit aus, der einige Fuss weit von mir auf den

Fussboden des Zimmers fiel. Auf den Kalkplatten, mit welchen das Zimmer ausgelegt war, sah ich sogleich die ganze Flüssigkeit zu einer schaumartigen Masse werden. Erstaunt rief ich Herrn Geh. Rath J. Müller, der sich im Nebenzimmer befand, herbei, wir mochten beide nicht glauben, dass dies eine Säure sei, welche mit dem Kalk brauste.

Ich behandelte nun das zweite Exemplar ganz in gleicher Weise, hielt aber ein Glas bereit, um die Flüssigkeit aufzufangen. Dies gelang. Es war eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, ohne eine Spur von Schaum, welche stark sauer schmeckte, gleich die Zähne stumpf machte und in Berührung mit Kalk heftig brauste.

Es war kein Zweifel, dass diese Säure in den Speicheldrüsen gebildet war; durch die Untersuchung des Inhaltes derselben wurde diese Voraussetzung bestätigt. Bisher ist kein Beispiel bekannt, dass der Speichel eines Thieres eine so starke Lösung einer Säure enthält; ja ich wüsste keinen Fall zu nennen, wo überhaupt irgendwo in einem thierischen Organismus eine solche, und in so reichlicher Menge gefunden wäre.

Nun suchte ich mir eine Anzahl von Individuen dieser riesigen Schnecke zu verschaffen, und die Preise, welche ich darauf setzte, lieferten auch bald ein günstiges Resultat. So konnte ich durch dieselbe Behandlung dieser Thiere bald eine solche Menge des Speichels sammeln, dass dieselbe mehr als hinreichend zu einer genauen chemischen Untersuchung sein musste. In den meisten Fällen gaben die Thiere nur wenig Flüssigkeit von sich, und dann floss zugleich etwas Schleim mit aus, zumal wenn ich durch einen Druck mit den Fingern auf den Ort, wo die Speicheldrüsen liegen, das Ausfliessen zu vermehren suchte. Ich liess immer die Thiere in ein reines Glas speien, um die Quantität der Flüssigkeit beurtheilen zu können, welche jede Schnecke von sich gab. In den meisten Fällen hatten die Thiere wohl schon vorher etwa beim Einfangen, ihren Speichel wenigstens theilweise von sich gegeben; in einem Falle erhielt ich jedoch von einem Thiere volle sechs Loth preussischen Gewichts.

Es lässt sich voraussetzen, dass das Ausspritzen der Flüssigkeit durch die Contraction der muskulösen Leibeswand des Thieres bewirkt wurde; durch einen Druck von aussen auf die Gegend der Speicheldrüsen honnte ich immer ein Ausspritzen bewirken, so lange noch Flüssigkeit in ihnen vorhanden wär. Eigene Muskeln zum Comprimiren der hintern Abtheilung der Speicheldrüsen scheinen nicht vorhanden zu sein.

Als im April dies. J. meine gesammelten Naturalien glücklich in Bonn angekommen waren, übergab ich einen Theil des Schneckenspeichels an Herrn Dr. Boedecker, jetzt Professor in Göttingen. Als Resultat seiner chemischen Untersuchung hat mir derselbe wörtlich folgende Mittheilung zu machen die Freundlichkeit gehabt:

„Die fast ganz farblose, wasserhelle, nicht schleimige Flüssigkeit zeigte nicht die mindeste Spur von Zersetzung, Gährung, Schimmelbildung, Fäulniss oder dergl., obgleich sie ein halbes Jahr in einem Stöpselglas aufbewahrt war. Sie besass keinen besondern Geruch, aber stark sauren Geschmack und stark saure Reaction, ihr spec. Gewicht war 1,039. Beim Kochen blieb sie völlig klar, auch wenn zuvor die grosse Menge der freien Säure fast ganz durch Natron gesättigt war; sie enthielt also kein Albumin. Beim Erwärmen mit überschüssigem Natron liessen sich geringe Mengen von Ammoniak erkennen. Baryt- und Silberlösung zeigten die reichliche Anwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure. Die nach dem Verdampfen und Einäschern zurückbleibenden unorganischen Stoffe erwiesen sich als Sulfate von Magnesia, Kali und Natron, mit wenig Kalk. Der Gehalt an organischen Stoffen war so gering*), dass selbst zur qualitativen Ermittlung derselben das vorhandene Material nicht genügte; die neutralisirte Flüssigkeit gab weder Reactionen auf Harnstoff (mit salpetersaurem Queck-

*) Das Glas, worin ich die Säure aufbewahrt hatte, enthielt etwas Schleim, welcher sich auf dem Boden befand; beim Schütteln des Glases wurde die Flüssigkeit durch den aufgerüttelten Schleim etwas getrübt. Ich hatte Herrn Boedecker von der klaren Flüssigkeit einen Theil abgegossen.

silberoxyd und kohlensaurem Natron), noch auf Zucker (mit Fehling'scher Kupferlösung). Bei der Destillation wurde mit dem Wasser nur Salzsäure und sehr wenig Schwefelsäure verflüchtigt.

Um die wichtigsten Bestandtheile dieser Flüssigkeit quantitativ zu bestimmen, wurden folgende 4 Bestimmungen ausgeführt.

1) 8,983 Grm. der Flüssigkeit hinterliessen bei 110° C. anhaltend erwärmt 0,514 Grm. Rückstand, entsprechend 5,7 p. C. Da indessen hierbei einerseits freie Säure, wenigstens Salzsäure, mit dem Wasser verdampft, und andrerseits die beim Verdunsten concentrirte Schwefelsäure den Rückstand bräunt und schwärzt, und zugleich völliges Entfernen des Wassers hindert, so hat diese Bestimmung nur beschränkten Werth.

2) 12,251 Grm. der Flüssigkeit mit salpetersaurem Baryt gefällt lieferte 1,296 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 3,63 p. C. wasserfreier Schwefelsäure.

3) Aus obigen 12,251 Grm. wurde nach Abscheidung der Schwefelsäure 0,201 Grm. Chlorsilber durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Dies entspricht 0,42 p. C. Chlorwasserstoff.

4) 8,983 Grm. der Flüssigkeit völlig eingetrocknet und eingeäschert hinterliessen 0,1515 Grm. Asche, entsprechend einem Gehalte von 1,69 p. C. an unorganischen nicht flüchtigen Salzen (Magnesia, Kali, Natron verbunden mit Schwefelsäure).

Die so auffallend grosse Menge der freien Mineralsäuren in einem thierischen Secrete, wofür bisher nirgends und niemals ein Analogon beobachtet ist, liess mich befürchten, es möchte mit der Flüssigkeit irgend welche Verunreinigung oder Verwechselung*) passirt sein; ich bat um eine neue, zuverlässig reine versiegelte Probe. In derselben bestimmte ich nun die Menge der freien Säure mit einer Aetznatronlösung von bekannter Stärke.

---

*) Eine Verunreinigung oder Verwechselung war entschieden nicht vorgekommen. Ich hatte das Glas mit Glasstöpsel in Messina selbst verpicht und mit Schweinsblase verbunden.

5) 10 Cubikcentimeter oder 10,39 Grm. Flüssigkeit forderten zur Neutralisation übereinstimmend mit der ersten Portion 0,213 Grm. wasserfreies Aetznatron; hiernach fordern 100 Grm. der Flüssigkeit 2,05 Grm. Natron zur Sättigung der freien Säure.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass zunächst alle Salzsäure in diesem Secrete im *freien* Zustande enthalten ist, so dass die in 100 Grm. des Secretes enthaltenen 0,417 Grm. Salzsäure 0,357 Grm. Natron zur Sättigung fordern. Es bleiben demnach (2,05 — 0,357) Grm. = 1,693 Grm. Natron übrig, um die in 100 Grm. Secret enthaltene *freie* Schwefelsäure zu sättigen. Die Berechnung ergiebt, dass 1,693 Grm. Natron 2,184 Grm. Schwefelsäure sättigt, wonach also über die Hälfte der vorhandenen Schwefelsäure in dem Secrete nicht mit einer Basis zum neutralen Salze verbunden ist.

6) Da nach Obigem in 100 Grm. Flüssigkeit 1,4 Grm. wasserfreie Schwefelsäure (SO_3) an Basen gebunden, und 2,184 Grm. frei vorhanden sind, und letzterer Menge (von SO_3) 2,7 Grm. Schwefelsäurehydrat (HO, SO_3) entspricht, somit die Summe der bei 110° nicht flüchtigen freien und gebundenen Schwefelsäure (1,4 Grm. SO_3 + 2,7 Grm. HO, SO_3 =) 4,1 Grm. liefert, der gesammte Rückstand nach dem Trocknen bei 110° C. aber auf 100 Grm. 5,7 Grm. beträgt, so kann man ohne erheblichen Fehler (5,7 — 4,1 =) 1,6 Grm. als die Summe der in 100 Grm. gelösten übrigen Stoffe — Magnesia, Natron, Kali, etwas Ammoniak, sehr wenig Kalk, nebst der organischen Substanz annehmen.

Demnach enthält dies Schnecken-Secret in 100 Th.:

0,4	freie wasserfreie Salzsäure (HCl).
2,7	freies Schwefelsäurehydrat (HO, SO_3) = 2,2 p. C. wasserfreier Schwefelsäure.
1,4	wasserfreie mit Basen zu neutralem Salz verbundene Schwefelsäure.
1,6	Magnesia, Kali, Natron, etwas Ammoniak, sehr wenig Kalk, nebst organischer Substanz.
93,9	Wasser.
100,0	

Eine so zusammengesetzte Flüssigkeit nimmt in mehrfacher Weise unser Interesse lebhaft in Anspruch; dem Zoologen und Physiologen stellt sich die Frage entgegen: als was für ein Secret oder Excret ist diese Flüssigkeit nach dem Ergebniss der anatomischen Untersuchung zu betrachten? welche Functionen kommen der Flüssigkeit zu, wenn sie nicht als ein einfaches Excret zu betrachten ist?

Dem Chemiker bleibt im Verein mit dem Physiologen die Aufgabe zu lösen, wie im gesunden Organismus des lebenden Thieres eine so grosse Menge einer so kräftigen Mineralsäure im freien Zustande abgeschieden werden kann? Die Lösung dieser und anderer chemischer Fragen über diesen Gegenstand möchte ich aber nicht versuchen, bevor nicht die umfassende Antwort auf die physiologische Frage mir bekannt geworden ist."

Göttingen, den 15. Juli 1854. C. Boedecker.

Gewiss ist dieses Resultat der chemischen Untersuchung in hohem Grade wichtig. Im Betreff der nahe liegenden Fragen des Herrn Boedecker, so lässt sich die an den Zoologen gerichtete mit grosser Bestimmtheit beantworten, nämlich dahin, dass diese Flüssigkeit in den Speicheldrüsen gebildet wird, also Speichel ist. Es lässt sich behaupten, dass die Flüssigkeit in der kleineren drüsigen Abtheilung bereitet werde, und dass die schwammige grosse hintere Abtheilung nur ein Reservoir ist, in welchem sie bis zum Verbrauche aufbewahrt wird. Sie erfüllt alle die zahlreichen zelligen Räume, aus denen das Organ besteht.

Es verdient hinzugefügt zu werden, dass diese Flüssigkeit aus dem Munde des Thieres mit ziemlicher Kraft hervorgespritzt werden kann. Ich sah häufig den Strahl aus dem Munde austreten; er erreicht eine Länge von einigen Fussen. Hiedurch wird schon ein Fingerzeig zur Beantwortung der an den Physiologen gerichteten Frage gegeben. Dass dieser merkwürdige Speichel nicht ausschliesslich und nach seiner ganzen Menge zur Verdauung verwendet wird, liegt sehr nahe. Dagegen ist es sehr wahrscheinlich, dass er ein Vertheidigungsmittel des Thieres bilde. Die Schalen der Gattung *Dolium* besitzen eine sehr

grosse Apertur, und das Thier hat keinen Deckel, um diese zu verschliessen. Es ist daher allen Angriffen frei ausgesetzt, und wird sich der Säure mit Erfolg gegen seine Feinde bedienen können. Es darf dabei aber nicht übersehen werden, dass die Flüssigkeit immer nur unter Wasser zur Anwendung kommen, also hier nicht auf weite Entfernung wirken kann.

Da die Gattung *Cassis* zufolge der Angaben von Quoy und Gaimard mit ganz ähnlichen Speicheldrüsen versehen ist, so ist wohl die Voraussetzung erlaubt, dass diese Thiere eine ähnliche Zusammensetzung des Speichels haben. Sie besitzen zwar einen Deckel, derselbe ist jedoch nicht gross genug, um die ganze Apertur zu schliessen.

Die Verwendung des Speichels als Vertheidigungsmittel würde einen theilweisen Einfluss auf die Nahrungsstoffe, als die Verdauung fördernd, an sich nicht ausschliessen. Man könnte sich denken, dass die Nahrungsmittel vor der Einnahme durch den Speichel gleichsam präparirt würden, oder dass sie während oder nach der Einnahme durch ihn verdaulicher gemacht würden. Eine Beobachtung spricht jedoch direct gegen eine solche Function des Speichels. Diese Schnecken sind nämlich phytophag, sie fressen Seetang, mit dem der Meeresgrund bedeckt ist. Während zuweilen der Schlund und Magen ganz leer gefunden wurden, so ist in andern Fällen der Magen ganz mit grossen Fetzen der verschiedensten Tangarten erfüllt; ja Streifen von 4 Zoll Länge und darüber lagen im Schlunde, während andere mehr blattartige Stücke zusammengedrückt und, wie es schien, noch unverändert neben ihnen Platz hatten. Als ich vor Kurzem, nachdem die Exemplare viele Monate in Weingeist gelegen hatten, versuchen wollte, ob etwa der saure Speichel auf diesen Tang einen Einfluss ausübe, bemerkte ich, dass an manchen aus dem Magen der Schnecke genommenen Tangstücken noch deutliche Kalkreste von Thieren, kleinen Polypen oder dergl. hafteten. In den sauren Speichel gelegt, brausten diese Kalktheilchen sogleich heftig und waren bei ihrer Winzigkeit in kurzer Zeit zerstört, so dass unter der Lupe

der Vorgang begann, und in einer Minute endete. Aus dieser Beobachtung lässt sich nun mit Sicherheit der Schluss ziehen, dass der Tang weder vor noch während des Fressens mit dem sauren Speichel in Berührung gekommen war; denn sonst müssten unfehlbar die geringen Kalktheilchen schon früher zerstört gewesen sein. Aus der Lage der Speichelöffnungen vor der Zunge am vordern Rande des Rüssels darf man ferner wohl schliessen, dass nach der Vollendung des Fressactes kein Speichel mehr in den Magen entleert wurde. So kommt man zu dem Resultate, dass dieser saure Speichel als die Verdauung fördernd nicht angesehen werden darf.

Sehr viel schwieriger erscheint die Beantwortung der Frage', wie das Thier diese Flüssigkeit zu bereiten im Stande ist, und wie es vermag, dieselbe in seinem Innern zu bewahren, ohne selbst dadurch Schaden zu leiden. Die Häute, mit denen der Speichel im Innern in Berührung kommt, müssen natürlich der Art sein, dass sie nicht durch ihn angegriffen werden. Auch die Schale des Thieres ist gegen die Einwirkung der Säure, namentlich auf der innern Oberfläche geschützt, dieselbe ist von einem dünnen, glatten Ueberzuge bedeckt, den die Säure nicht angreift; nur an verletzten Stellen bemerkt man sogleich durch Entwicklung von Luftbläschen, dass die Säure in Wirkung tritt. —

Eine weitergreifende Wichtigkeit möchte die Entdeckung dieses Speichels von *Dolium galea* dadurch erlangen, dass das Vorkommen desselben vielleicht nicht so vereinzelt unter den Schnecken sein dürfte. Es lässt sich vermuthen, dass andere Schnecken, wenn auch in geringerer Menge, sauren Speichel bereiten können, dessen Entdeckung durch das jetzt bekannte Beispiel erleichtert sein wird. Sollten etwa diejenigen Schnecken, von welchen es bekannt ist, dass sie Löcher durch die Muschelschalen bohren, um sich der Einwohner zu bemächtigen, einen ähnlichen Speichel besitzen?

Wenngleich sich hier die Vermuthung aufdrängt, dass die bohrenden Muscheln, über deren Bohrthätigkeit, trotz der grossen darauf verwendeten Aufmerksamkeit, man

noch immer nicht zu einer endgültigen Entscheidung gekommen ist, etwa in ihrem Speichel eine kräftige, chemische Unterstützung finden möchten, so wird diese Vermuthung sogleich dadurch abgewiesen, dass man den Muscheln bisher im Allgemeinen die Speicheldrüsen abgesprochen hat.

XXXIII.
Ueber das Rückenmark und die Nerven.

In seinen frühern Untersuchungen über das Gehirn, welche jüngst in einer besonderen Schrift (Mannheim bei Bassermann und Mathy, 1854) erschienen sind, hat v. Bibra hauptsächlich seine Aufmerksamkeit auf den Gehalt des Gehirns an Fett, Wasser und festen albuminösen Bestandtheilen gerichtet. Er fand, dass der relative Fettgehalt bei höher stehenden Thieren grösser sei, als bei niedern und im Allgemeinen auch bei erstern ein mit dem Körpergewicht verglichen grösserer Antheil an Gehirn vorhanden sei. Den Fettgehalt hält er für wesentlich betheiligt bei den Functionen des Gehirns und um in dieser Rücksicht auch das Verhalten des Rückenmarks und der Nerven kennen zu lernen, hat der Verf. letztere nach derselben Methode wie das Gehirn untersucht und dabei folgende Resultate erhalten (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, pag. 1):

Das Rückenmark der Menschen und grössern Säugethiere, von der *medulla oblong.* bis zur *cauda equina*, wurde in drei Theilen, im Nackentheil, Rückentheil und oberhalb der *cauda eq.*, das der kleineren Thiere insgesammt untersucht; bei allen waren die umschliessenden Häute entfernt.

	Nackentheil.			Rückentheil.			Unterer Theil.		
	Fett.	Wasser.	Feste Thle.	Fett.	Wasser.	Feste Thle.	Fett.	Wasser.	Feste Thle.
Mann v. 44 Jahren (Typhus)	24,02	66,61	9,37	25,33	66,14	8,53	25,98	65,77	8,25
Frau von 40 Jahren (*phthis. pulm.*)	25,78	65,45	8,77	25,36	65,48	8,80	26,25	66,22	7,53
Hauskatze	21,45	69,80	8,75	22,04	70,90	7,06	23,14	70,00	6,86
	22,30	69,68	8,02	22,71	70,09	7,20	23,08	69,74	7,18
Hund (Fleischerhund)	24,89	67,34	7,77	25,30	68,45	6,25	24,36	68,14	7,50
„ (Hühnerhund)	23,45	69,32	7,23	23,72	67,38	8,45	24,26	69,52	6,22
Fuchs	22,37	69,42	8,21	21,63	69,67	8,70	23,25	69,40	7,35
Pferd (24 Jahre alt, abgemagert)	27,31	66,18	6,51	26,29	67,80	5,91	21,40	70,88	7,72
Schwein	27,40	66,10	6,50	25,37	67,73	6,90	22,90	69,46	7,64
	21,80	67,90	10,30	22,73	67,76	9,51	26,54	65,52	7,94
Reh	27,15	73,63	9,22	20,35	71,30	8,35	18,70	71,57	9,73
Schaaf	22,00	69,29	8,71	22,47	70,96	6,57	20,00	73,30	6,70
	21,32	69,80	8,88	20,35	70,88	8,85	19,66	70,97	9,37
Ochse	25,60	65,76	8,64	27,35	65,20	7,45	21,52	69,12	9,36
	25,37	65,48	9,15	27,14	63,61	9,25	26,53	63,80	9,67
Feldhahn	23,07	70,00	6,93	23,22	67,06	9,72	21,37	68,69	9,94
Kaninchen	22,02	72,72	5,26	22,29	71,51	6,20	19,15	71,83	9,02
Hausratte	18,03	73,25	8,72	Hier wurde das ganze Rückenmark in Arbeit genommen.					
Menschlicher Fötus	2,50	90,90	6,60						
Hund (eintägig)	3,21	89,94	6,85						
Wilde Ente	21,47	66,43	12,10	—	—	—	20,21	69,14	10,65
	23,00	69,00	9,00	—	—	—	18,05	72,91	9,04
Grauer Reiher	16,92	74,01	9,07	—	—	—	16,31	74,31	9,38

Das Rückenmark nachstehender Vögel enthielt folgende Mengen der drei Bestandtheile:

	Feldhuhn.	Haustaube.	Sperber.	Krähe.	Elster.	Dohle.	Grünspecht.	Buntspecht.
Fett	21,72	15,33	14,94	20,00	14,30	13,77	12,35	16,66
Wasser	69,90	73,24	74,16	64,61	70,27	73,37	72,64	73,33
Feste Theile	8,68	11,43	10,90	15,39	15,43	12,86	15,01	10,01

Vergleicht man den Fettgehalt des Rückenmarks der untersuchten Thiere mit dem Fettgehalt ihres Gehirns, so ergiebt sich folgendes in der nachstehenden Uebersicht zusammengestelltes Resultat:

	Im Gehirn.	Im Rückenmark.
Mensch	14,44	25,45
Hauskatze	13,10	22,46
Hund	15,07	24,33
Fuchs	12,87	22,41
Pferd	16,42	25,00
Schwein	15,50	24,45
Reh	10,95	18,72
Schaaf	14,09	20,96
Ochse	16,50	25,60
Feldhase	10,81	22,55
Kaninchen	8,85	21,15
Hausratte	9,71	18,03
Ente	6,45	20,68
Reiher	6,70	16,61
Feldhuhn	9,72	21,72
Haustaube	6,15	15,33
Sperber	7,68	14,94
Krähe	6,66	20,00
Elster	7,67	14,30
Dohle	5,73	13,77
Grünspecht	6,33	12,35
Buntspecht	5,97	16,66

Die Fette des Rückenmarks sind dieselben wie die des Gehirns und bestehen aus Cerebrinsäure, Cholesterin und einer Reihe fetter Säuren mit verschiedenen Eigen-

schaften und Schmelzpunkten, die sich wegen ihrer geringen Menge durch fractionirte Fällung nicht trennen liessen. Ueberhaupt ist die Scheidung der fetten Bestandtheile ausserordentlich dadurch erschwert, dass sie sich gegenseitig in Lösung erhalten und ihre Löslichkeitsverhältnisse in den gewöhnlichen Mitteln (Aether etc.) sich ändern, so dass z. B. die in kaltem Aether kaum lösliche Cerebrinsäure bei Anwesenheit der übrigen Gehirn- und Rückenmarkfette leicht darin löslich ist. Aus seinen Analysen in Bezug auf diese Trennung glaubt jedoch der Vf. den Schluss ziehen zu können, dass das Rückenmarkfett mehr Cholesterin enthält, als das Gehirn.

Der Phosphorgehalt, den auch der Verf. mit andern Beobachtern als integrirenden Bestandtheil des Gehirns fand, wechselt bei verschiedenen Thierclassen ohne irgend eine Beziehung zu der höhern oder niedern Reihe der Classe, oder zu grösserer oder geringerer Intelligenz. Im Allgemeinen war der Phosphorgehalt im Rückenmark geringer als der im Gehirn, was wahrscheinlich von der in letzterem reichlicher vorhandenen Cerebrinsäure herrührte. Der Verf. bestimmte den Phosphor durch Verbrennen des Gehirnfettes mit kohlensaurem Natron und Salpeter, Behandlung des Rückstandes mit Wasser, Salzsäure, Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia.

Das wässrige Extract des Rückenmarks enthielt weder Kreatinin, Kreatin und Inosinsäure, noch Inosit und Hypoxanthin, dagegen Milchsäure und flüchtige Fettsäuren.

Neben gewöhnlichem Albumin fanden sich noch durch Kochen nicht coagulirbare eiweissartige Substanzen und einige stickstoffhaltige Körper.

Die unorganischen Bestandtheile des Rückenmarks wurden folgendermaassen befunden:

	Aschengehalt von		100 Th. Asche bestanden aus				
	100 Theilen frischer Substanz.	100 Theilen trockner fettfreier Substanz.	Phosphors. Kali.	Phosphors. Natron.	Phosphors. Kalk.	Phosphors. Talkerde.	Eisen.
Beim Menschen	0,35	4,18	39,25	24,82	21,0	13,67	1,26
Beim Menschen	0,36	4,30	52,77	22,30	16,10	7,00	1,83
Beim Ochsen	0,49	4,80	59,90	20,0	12,33	6,66	1,11
Beim Schwein	0,35	4,47	26,69	23,33	26,21	22,50	1,27
Beim Pferd	0,28	3,98	40,32	25,24	18,02	14,42	2,00
Bei der Ente	0,36	4,42					

Spuren von Chlor in allen, Schwefelsäure in keiner Asche.

Die Nerven wurden zuerst mit Essigsäure kochend extrahirt, wobei der grösste Theil der Nervenscheide in eine leimartige Gallertmasse überging und zugleich etwas Eiweiss sich löste, der Rückstand wurde hierauf fein geschnitten mit Aether behandelt, welcher ziemlich viel Margarin und ein bei 0° nicht erstarrendes Fett (Oleïn) löste. Beim nachmaligen Kochen mit Wasser während 48 Stunden löste sich von dem Rückstand der mit Aether behandelten Masse wieder ein Antheil auf und es blieben nur wenig graue Flocken in der Lösung suspendirt, die stickstoffhaltig waren und mit Salzsäure sich blau färbten. Kaltes Wasser selbst in grosser Menge zieht aus den frischen Nerven nur Spuren einer eiweissartigen Substanz aus. Der Rest der mit Essigsäure, Aether und Wasser behandelten Nerven zeigte unter dem Mikroskop gerissene Röhren, theils leer, theils gefüllt, und einzelne verschieden gestaltete Körper.

Das Fett enthielt ausser Margarin und Oleïn etwas Cholesterin und zweifelhafte Spuren von Cerebrinsäure, letztere jedoch fand sich in andern Nerven in grösserer Menge vor, z. B. im *nerv. ischiat.* einer 36-jährigen Frau.

Die Resultate der Analysen sind in folgender Tabelle vereinigt:

	In 100 Theilen			Aschengehalt		100 Th. Asche enthielten					
	Fett.	Wasser.	Feste Theile	in 100 Th. frischer Substanz.	in 100 Th. trockner fettfreier Substanz.	$\dot{K}\dddot{P}$	$\dot{Na}\dddot{P}$	NaCl	$\dot{Ca}\dddot{P}$	$\dot{Mg}\dddot{P}$	Fe*)
Frau von 36 Jahren. *(Phthisis.)*											
Nerv. crural.	38,72	44,99	16,29								
„ *brachial.*	30,20	50,27	19,53								
„ *ischiat.* oberer Theil	26,37	59,00	14,63	0,76	4,22	23,63	17,73	26,81	18,08	12,27	1,48
„ „ unterer „	24,25	58,42	17,33								
Mann von 78 Jahren. (Lungenödem.)											
Nerv. crural.	13,65	53,64	32,71								
„ *brachial.*	4,04	68,68	27,28								
„ *ischiat.*	8,86	66,14	25,00								
Frau von 78 Jahren, linkseitig gelähmt.											
Nerv. crural. (linke Seite)	70,80	15,00	14,20								
„ *brachial.* (linke Seite)	17,55	59,04	23,41								
„ *ischiat.* oberer Theil (linke Seite)	50,56	32,40	17,04								
Nerv. ischiat. unterer Thl. (linke Seite)	43,00	39,30	17,70								

Es ist aus den Angaben des Verf. nicht zu ersehen, ob diese Aschen-Zusammensetzung für den obern oder untern Theil oder den ganzen *Nerv. ischiat.* gilt.

*) Die Formeln der Salze bedeuten nicht ihre stöchiometrische Zusammensetzung, denn diese hat der Verf. nicht angegeben, sondern sind der Raumersparniss halber gewählt.

	In 100 Theilen			Aschengehalt		100 Th. Asche enthielten					
	Fett.	Wasser.	Feste Theile	in 100 Th. frischer Substanz.	in 100 Th. trockner fettfreier Substanz.	$\dot{K}\ddot{\ddot{P}}$	$\dot{Na}\ddot{\ddot{P}}$	Na Cl	$\dot{Ca}\ddot{\ddot{P}}$	$\dot{Mg}\ddot{\ddot{P}}$	Fe
Nerv. ischiat. oberer Theil } rechte Seite	44,77	39,16	16,07	Auch hier ist es nicht ersichtlich, für welche Nerven diese Aschen-Analysen gelten.		26,33	14,58	27,00	16,35	14,31	1,43
Nerv. ischiat. unterer Thl. } rechte Seite	43,51	41,51	14,98			25,87	16,23	26,13	17,20	13,00	1,57
Mann von 78 Jahren.											
Nerv. crural.	27,40	54,14	18,46								
„ *brachial.*	3,90	68,68	27,24	1,16	4,28	18,32	15,29	22,53	22,50	20,06	1,80
„ *ischiat.* oberer Theil	18,61	62,30	19,09								
„ „ unterer „	11,83	67,22	20,95	0,634	3,13	14,04	16,66	21,40	26,19	19,86	1,85
„ *optic.*	20,00	68,57	11,43								
Nerven des Pferdes.											
Nerv. crural.	5,20	75,01	19,79	0,65	3,48	38,08	25,00	2,70	18,01	15,01	1,20
„ *ischiat.*	13,26	69,23	17,51								
„ *caud. equin.* . . .	9,17	77,97	12,86								

Der *Nerv. ischiat.* eines halbjährigen Kindes enthielt frisch 1,16 Asche, getrocknet und fettfrei 3,96 p. C. und diese Asche bestand aus 88,8 p. C. löslichen und 11,2 unlöslichen Salzen, in denen das Verhältniss des K : Na = 67,3 : 32,7 war. Er enthielt überhaupt:

Fett	6,06
Wasser	64,55
Feste Theile	29,39

Der *Nerv. ischiat.* der linken und rechten Seite von Katze (a), Feldhuhn (b) und Kaninchen (c) enthielten:

	(a)	(b)	(c)
Fett	13,14	12,84	15,35
Wasser	56,52	64,46	57,55
Feste Theile	30,34	22,76	26,68

Folgende Fette hat der Verf. in nähere Bestandtheile zerlegt und darin gefunden:

	Vom *Nerv. crur.* u. *isch.* eines 93-jähr. Mannes.	Vom *Nerv. crur.*	*Nerv. isch.*	*N. caud. equin.*	*Nerv. crur.*	*Nerv. isch.*	*Caud. equin.* einer 36-jähr. Frau.
		des Pferdes			e. 87-jähr. Mann.		
Cerebrinsäure	3,40	39,06	11,51	30,43	14,90	1,48	16,00
Cholesterin	0,88	8,00	2,96	8,70	wenig	wenig	zieml. viel
Margar., Oleïn	94,97	52,94	85,53	60,87	sehr viel	sehr viel	
Feste fette Säure des Gehirns	0,75	—	—	—			

Der Phosphorgehalt der Nerven ist, wie beim Gehirn und Rückenmark, abhängig vom Gehalt an Cerebrinsäure. Verpufft man Nervenfett mit Salpeter und Soda, und versetzt die salpetersaure Lösung des Rückstandes mit Ammoniak, so fällt phosphorsaure Kalkerde und Ammoniak-Talkerde nieder und bei geringem Gehalt an Cerebrinsäure entsteht in dem Filtrat durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia kein weiterer Niederschlag.

XXXIV.
Notizen.

1) *Ueber Bereitung von Polirroth.*

Von A. Vogel (Sohn) aus München.

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3e Sér. tom. XXVI, p. 31.)

Zum Poliren des Glases und der Metalle bedient man sich gewöhnlich eines rothen Eisenoxyds, das man erhält, indem man schwefelsaures Eisenoxydul allein oder mit Kochsalz gemischt glüht. Diese und ähnliche Methoden haben jedoch den Nachtheil, dass das Pulver zur Trennung der feinsten Theilchen von den gröberen und harten lange gewaschen werden muss, und schliesslich hat man fast immer zu fürchten, dass einige grobe Theilchen noch zugegen sind, welche bei Anwendung des Präparats Schaden veranlassen können. Daher ist ein mit Sicherheit anwendbares rothes Eisenoxyd immer sehr gesucht und steht in hohem Preise.

Ich habe mich nun bemüht, eine bessere Darstellungsmethode desselben zu finden und kann als solche folgende empfehlen:

Erhitzt man oxalsaures Eisenoxydul in verschlossenen Gefässen unter Luftabschluss, so erhält man Eisenpyrophor d. h. metallisches Eisen, welches so fein zertheilt ist, dass es sich an der Luft entzündet und zu rothem Eisenoxyd verbrennt. Die Umwandlung geht sehr schnell vor sich, wenn man das oxalsaure Eisenoxydul auf einem Platinblech an der Luft erhitzt; dabei findet eine beträchtliche Vergrösserung des Volumens statt.

In Folge der Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welche bei hoher Temperatur eintritt, wird die Substanz sehr aufgelockert und fein zertheilt, und sie absorbirt während dieser Gasentwicklung Sauerstoff aus der Luft. Das Produkt ist höchst fein zertheiltes Eisenoxyd.

Um das oxalsaure Eisenoxydul zu erhalten, versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in

kochendem Wasser, nachdem man sie filtrirt hat, mit einer concentrirten Oxalsäurelösung, bis kein Niederschlag von gelbem oxalsauren Eisenoxydul mehr entsteht. Ist die Flüssigkeit vollständig erkaltet, und setzt sich nichts mehr ab, so wäscht man den Niederschlag auf einem Tuch mit heissem Wasser, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt.

Das noch feuchte oxalsaure Eisenoxydul erhitzt man hierauf auf einer Eisenplatte oder in einem eisernen Kessel über schwachem Kohlenfeuer oder über einer Weingeistlampe. Schon bei 200° beginnt die Zersetzung; man steigert die Temperatur noch etwas und erhält das rothe Eisenoxyd in möglichst feiner Zertheilung.

Das so erhaltene Produkt kann, ohne noch zuvor gewaschen zu werden, ohne alle Gefahr zum Poliren von Spiegelglas und optischen Gläsern angewendet werden.

Auch Metalle, besonders Gold und Silber, erhalten durch dasselbe die feinste Politur, und es wird zum Poliren von Daguerre'schen Platten, Teleskopen etc. mit grossem Erfolg angewendet. Dazu kommt, dass sich mit Hülfe des so bereiteten Eisenoxyds die Operation des Polirens in viel kürzerer Zeit ausführen lässt, als bei Anwendung des gewöhnlichen.

Der Preis dieses Produkts dürfte 4 bis 5 Fr. pro Pfund betragen, würde jedoch vielleicht noch sinken, wenn die Darstellung mehr im Grossen vorgenommen wird.

---

2) *Neue und einfache Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Urin.*

Statt der jetzt üblichen quantitativen Methoden zur Bestimmung des Harnstoffs empfiehlt E. W. Davy (Phil. Mag. Vol. 7, No. 47, p. 385) eine neue, welche auf der Zersetzung des Harnstoffs durch unterchlorigsaures Natron beruht. Diese Zersetzung geschieht sehr leicht und es bildet sich dabei Kohlensäure, Wasser, Chlornatrium und Stickstoffgas ($C_2H_4N_2O_2$ und $3\dot{N}a\dot{C}l = 2\ddot{C}, 4\dot{H}, 3NaCl$ und $2N$). Letzteres wird gemessen und aus seinem Volumen der

Harnstoff berechnet, indem je 1,549 Cub.-Zoll Gas von 30′ Bar. und $15^1/_2{}^0$ C. 1 Grain Harnstoff entsprechen.

Der Versuch wird folgendermaassen angestellt: man nimmt ein getheiltes Glasrohr von 12—14 Zoll Länge und einem Inhalt von 2—3 Cub.-Zoll, füllt es bis etwas über ein Drittel mit Quecksilber, darauf mit einer abgemessenen Menge Urin (ungefähr eine Drachme) und schliesslich mit der Auflösung von unterchlorigsaurem Natron bis zum Rande. Hierauf verschliesst man mit dem Daumen die Oeffnung, schüttelt den Inhalt des Rohres ein paar Mal schnell durcheinander und stürzt das Rohr in eine gesättigte Kochsalzlösung, deren höheres spec. Gewicht ein Heraustreten der Harnstofflösung aus dem Rohre verhindert. Bald beginnt die Entwicklung von Stickgas und nach 3—4 Stunden ist sie beendet; dann misst man mit den bekannten Vorsichtsmaassregeln das Gas, ohne dasselbe in ein anderes Rohr zu übertragen. Zum Vergleich für die Genauigkeit seiner Methode hat der Verf. den Harnstoff in denselben Harnproben nach Liebig's und nach seiner Methode bestimmt und fand die Resultate sehr nahe übereinstimmend

Das unterchlorigsaure Natron kann bei dem obigen Verfahren nicht durch Chlorkalk ersetzt werden, da sich bei Anwendung des letztern kohlensaurer Kalk ausscheidet, welcher das Innere der Röhre beschmuzt. Die Menge des zu einer Probe erforderlichen unterchlorigsauren Natrons richtet sich nach der Concentration seiner Lösung und kann durch eine vorläufige Probe ermittelt werden. Die Menge des einzufüllenden Quecksilbers darf nicht weniger betragen als das sich entwickelnde Stickgas, damit nicht etwas von der zu zersetzenden Mischung aus dem Rohre heraustritt, ehe die Zersetzung beendet ist.

Die Entwickelung des Stickgases beginnt nicht augenblicklich nach dem Zusatz des unterchlorigsauren Natrons zum Urin, sondern erst nach einigen Sekunden und es entsteht daher bei dem oben vorgeschriebenen Schütteln der Mischung kein Verlust an Gas, auch wenn der Urin sauer ist. Aber diese Methode hat andere Fehlerquellen, welche man vermeiden muss. Wenn nämlich der Harn

viel Ammoniak oder Harnsäure enthält, so entwickelt sich aus diesen beiden durch die Einwirkung des unterchlorigsauren Salzes ebenfalls Stickgas. In diesem Falle empfiehlt der Verf. den zu untersuchenden Urin zuvor mässig zu erwärmen, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hat. Eine andere Fehlerquelle besteht darin, dass unterchlorigsaure Natronlösung, für sich einige Tage dem Lichte ausgesetzt, Sauerstoffgas entwickelt. Man darf also die Probe nicht zu lange stehen lassen, bis man das Volumen des Stickgases abliest. Kohlensäure, welche durch die Zersetzung des Harnstoffes gebildet wird, giebt nicht zu Täuschungen Veranlassung, weil sie durch den Ueberschuss des unterchlorigsauren Natrons gebunden wird.

Zucker, Eiweiss, Galle und Farbstoffe scheinen nach den Versuchen des Verf. die Zuverlässigkeit seiner Methode nicht zu beeinträchtigen.

---

3) *Verwandlung des Thialdins in Leucin.*

Die Analogie des Thialdins, $C_{12}H_{13}NS_4$, mit dem Leucin, $C_{12}H_{13}NO_4$, hat schon Cahours hervorgehoben und Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 184) ist es gelungen, ersteres in letzteres zu verwandeln, indem er Thialdin mit Wasser und Silberoxyd erhitzte. Er schloss frisch gefälltes Silberoxyd mit Wasser und Thialdin in eine Glasröhre ein und erhitzte das Gemenge 3 — 4 Stunden in siedendem Wasser. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit erstarrte, bis zur Syrupsdicke eingedampft, zu einer krystallinischen Masse, welche leicht in absolutem Alkohol sich löste. Aus dieser Lösung schied sich Leucin mit allen seinen bekannten Eigenschaften in weissen Krystallblättern aus.

Die Zersetzung des Thialdins mit Bleioxydhydrat gelang nicht gut, wahrscheinlich wegen der leichten Verbindung des Leucins mit Bleioxyd und des unvermeidlichen Kaligehalts des Bleioxyds.

---

4) *Verhalten des Jods und Chlors gegen salpetersaures Silberoxyd.*

Als Weltzien (Ann. d. Chem. und Pharm. XCI, p. 43) alkoholische Lösungen von Jod und salpetersaurem Silberoxyd mit einander vermischte, entstand ein Niederschlag, der bei 100° getrocknet so viel betrug als dem angewandten Jod, als Jodsilber berechnet, entsprach. Derselbe wies sich aber als ein Gemenge eines gelben und weissen Salzes aus und bestand aus Jodsilber und jodsaurem Silberoxyd. In dem Waschwasser des Niederschlags hatte sich etwas jodsaures Silberoxyd gelöst und daher rührte die Gewichtsübereinstimmung des Niederschlag mit dem angewandten Jod; denn eigentlich sollte nach der Gleichung $6J + 6\dot{A}g = 5AgJ + \dot{A}g\dddot{J}$ der Niederschlag, als $6AgJ$ angenommen, 3,3 p. C. weniger wägen, als wenn man ihn $= 5AgJ + \dot{A}g\dddot{J}$ betrachtet, jene 3,3 p. C. waren aber, als $\dot{A}g\dddot{J}$ aufgegelöst, verschwunden.

Dass die Zersetzung wirklich nach der eben angeführten Gleichung stattfindet, davon überzeugte sich der Vf. durch directe Versuche. Er erwärmte fein geriebenes trocknes Jod mit geschmolzenem fein geriebenem salpetersaurem Silberoxyd im Wasserbad in einem Destillationsapparat mit abgekühlter Vorlage und erhielt in dieser Krystalle von wasserfreier Salpetersäure, jedoch in sehr geringer Menge, da dieselbe schon bei 40° sich zerlegt. Der Rückstand in der Retorte bestand aus AgJ und $\dot{A}g\dddot{J}$, schmolz bei stärkerem Erhitzen und gab Sauerstoffgas aus.

Dass trocknes Chlor auf analoge Weise das trockne salpetersaure Silberoxyd zersetzt, hat bekanntlich schon Deville (s. dies. Journ. XLIX, 407) nachgewiesen, und dass dasselbe unter Mitwirkung von Wasser geschehe, hat H. Rose schon in den ältern Auflagen seines Handbuchs der analytischen Chemie angegeben. Dagegen behauptet Weltzien, dass das Wasser an diesen Zersetzungen keinen Antheil nehme, denn wenn man Chlorwasser von bekanntem Chlorgehalt durch salpetersaures Silberoxyd fällt, so

erhält man eine Menge Chlorsilber, deren Chlorgehalt $^5/_6$ des im Chlorwasser enthaltenen Chlors, beträgt, das letzte $^1/_6$ blieb demnach als Chlorsäure, an Silberoxyd gebunden, in Lösung.

5) *Ueber das Chloroform.*

Schon früher hatte Wöhler beobachtet, dass bei Zersetzung des ameisensauren Bleioxyds durch trocknes Schwefelwasserstoffgas sich eine weisse krystallisirte Verbindung im Rohr sublimirt, die, im Wasser unlöslich, den eigenthümlichen widrigen Geruch organischer Schwefelverbindungen hatte. Er vermuthete, dass es vielleicht Formylsulfid sei und veranlasste A. Genther (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 125) mehr von diesem Körper darzustellen. Zu diesem Behuf suchte sich Letzterer die Ameisensäure aus dem Chloroform durch alkoholische Kalilösung zu bereiten und beobachtete dabei eine auffallende Erscheinung. Das Gemisch erhitzte sich, abweichend von dem sonst ruhigen Verhalten, bis zum Sieden und es entwich ein Gas in reicher Menge, welches mit grüngesäumter Flamme verbrannte, durch Explosion mit Sauerstoff $\ddot{C}$,HCl und $\dot{H}$ lieferte und demnach als Acetylchlorür C_4H_3Cl sich auswies. Dieses konnte durch Zerlegung von Chlorelayl $C_4H_4Cl_2$ entstanden sein, da reines Chloroform nie dieses Produkt liefert. Das oben angewandte Chloroform war aus einer chemischen Fabrik bezogen und man weiss nicht, wie es gewonnen wurde.

Wöhler glaubt nicht, dass diese Beimischung des Chloroforms seine jetzt übliche Anwendung zu Inhalationen beeinträchtigen werde, da wahrscheinlich das dem Chloroform so ähnliche Chlorelayl auch ähnliche Eigenschaften besitzen werde.

XXXV.

Ueber die Ursache der grauen Färbung neptunischer Gesteine, insbesondere der Dolomite.

Von

Alexander Petzholdt.

Eine unter dem Titel: „Ueber das Bedingende der Färbung in den grünen und gelben Dolomiten und Kalksteinen der oberen Silurischen Gesteinsgruppe Fin- und Ehstlands“, im Archiv für Naturkunde Fin-, Ehst- und Kurlands, Dorpat 1854, 1. Serie S. 127 ff. erschienenen Abhandlung, deren Verfasser Adolph Göbel ist, findet die Ursache der grünen Färbung der fin- und ehstländischen Dolomite in einem Gehalt an Doppeltschwefeleisen, wie denn auch Ebelmen die blaue Färbung eines von ihm untersuchten oolithischen Kalksteins in einem $^{2}/_{1000}$ betragenden Gehalte dieser Schwefelverbindung des Eisens erkennen will.*) Die gelbe Färbung aber, welche diese Dolomite unter dem Einflusse der Atmosphärilien nach und nach annehmen, finden beide Herren in der oxydirenden Einwirkung der Atmosphäre auf das Doppeltschwefeleisen begründet. Da es mir jedoch viel wahrscheinlicher zu sein schien, dass die graue Färbung der genannten Gesteine nach der Analogie anderer grauer sedimentärer Gesteine durch ihren Gehalt an organischen Substanzen bedingt sei, welche graue Farbe in einem solchen Falle unter der oxydirenden Einwirkung der Atmosphäre (wobei die organische Substanz durch Verwesung verschwindet und vorhandene Eisenoxydulsalze zu Eisenoxydhydrat zersetzt werden), ebenfalls in eine braune oder braungelbe und

*) Vergl. *Comptes rendus* der Pariser Academie 15. Dec. 1851 p. 678, wo es in den betreffenden Mittheilungen Ebelmen's heisst: *„la coloration bleue paraît due à cette petite proportion de bisulfure de fer disséminée dans toute la masse, et qui disparaît lentement sous l'influence oxydante des eaux d'infiltration.“*

gelbe Farbe verwandelt wird, so erachtete ich es für angemessen, durch eine Reihe von Versuchen zu bestimmen, ob in der That die fraglichen Dolomite keine hinreichenden Mengen organischer Substanzen enthalten, denen die graue Färbung zugeschrieben werden könnte. Aus der Mittheilung Ebelmen's geht nicht hervor, ob der untersuchte Kalkstein frei von organischen Substanzen war, und Göbel sagt geradezu, dass die organische Substanz in diesen Gesteinen in zu geringen Mengen vorhanden sei, um färben zu können*), obschon sich in der betreffenden Abhandlung kein Hinweis findet, dass der Versuch gemacht worden wäre, diese Mengen zu bestimmen.**)

Der von mir eingeschlagene Gang der Untersuchung, um die vorliegende Frage zur Entscheidung zu bringen, war kurz folgender:

Die Gesteine wurden mit verdünnter Salzsäure (1 Säure 2 Wasser) einer mehrtägigen Digestion unterworfen; das Ungelöste durch Filtriren und Aussüssen von der salzsauren Lösung getrennt, und mit Kupferoxyd nach Art der Elementaranalyse verbrannt. Aus der erhaltenen Kohlensäure wurde der Kohlenstoffgehalt und aus diesem Kohlenstoffgehalt die organische Substanz berechnet, wobei ich keine besonderen Fehler zu begehen vermeinte, wenn ich die organische Substanz als Huminsäure (mit 58 p. C. Kohlenstoff) berechnete. Eine Bestimmung der organischen Substanz aus dem Glühverluste des in Salzsäure unlöslichen

---

*) So heisst es S. 135 der citirten Abhandlung Göbel's: „dass die blaugraue Färbung dieser Gesteine hauptsächlich von Doppeltschwefeleisen, nicht aber von deren Gehalt an organischer Substanz bedingt sei;" und auf derselben Seite befindet sich die Bemerkung: „Denn dass die organische Substanz dieser Gesteine wohl Nichts zum Eindrucke der Gesammtfärbung beitragen dürfte, erhellt aus deren ausserordentlich geringer Menge."

**) Seite 130 der citirten Göbel'schen Abhandlung heisst es: „die Säure schied aus den grauen Dolomiten Spuren organischer Substanz in wenigen dunklen, unreinen Flöckchen, die auf und in der Flüssigkeit schwammen, ab," und Seite 135 liesst man: „Berücksichtiget man diese Umstände, so möchte die Menge der organischen Substanz geradezu als unwägbar anzunehmen sein."

Gesteinsrückstandes schien mir, als zu bedeutenden Fehlerquellen Anlass gebend, unzweckmässig.

Ich gebe zuerst die analytischen Resultate.

I. **1,936** Gr. des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes des grauen Dolomites von Tuttomäggi (ohnweit Leal in Ehstland) gaben **0,049** Kohlensäure = **0,0133** Gr. Kohlenstoff.

II. **2,277** Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes des grauen Dolomites von Tuttomäggi (eines anderen Handstückes) gaben **0,050** Grm. Kohlensäure = **0,0136** Grm. Kohlenstoff.

III. **1,623** Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes des grauen Dolomits von Igo-Pank (auf der Insel Moon) gaben **0,048** Grm. Kohlensäure = **0,013** Grm. Kohlenstoff.

IV. **1,269** Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes des grauen Dolomits von Ojo-Pank (auf der Insel Oesel) gaben **0,027** Grm. Kohlensäure = **0,00836** Grm. Kohlenstoff.

V. **0,816** Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rüstandes des grauen Dolomits von Koggowa-Sär (auf der Insel Moon) gaben **0,017** Grm. Kohlensäure = **0,00463** Grm. Kohlenstoff.

VI. **0,991** Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes eines grauen dolomitischen Kalksteins von Hollenhagen bei Salzuflen (im Fürstenthume Lippe)*) gaben **0,018** Kohlensäure = **0,0049** Kohlenstoff.

VII. **0,100** Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rück-

---

*) Dieser dunkelgraue dolomitische Kalkstein bietet, im Vergleich mit den fin- und ehstländischen grauen Dolomiten, ganz analoge Verhältnisse dar, indem überall da, wo er mit der Atmosphäre in Berührung gekommen ist, sich eine von der Peripherie nach dem Kern fortschreitende braune leicht zerreibliche Verwitterungsrinde bildete. Er wurde bereits von Brandes analysirt (siehe dessen Schrift: „Untersuchung über einige Gesteine und Mineralquellen von Hollenhagen bei Salzuflen; Lemgo 1835"). Seite 13 u. 14 dieses Schriftchens finden sich die Resultate der Analyse dieses interessanten Gesteins verzeichnet, obschon eine Bestimmung der organischen Substanz vermisst wird.

standes des grauen Dolomits von Ojo-Pank*) gaben 0,0035 Grm. Kohlensäure = 0,00095 Grm. Kohlenstoff.

VIII. 0,247 Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes des grauen Dolomits von Koggowa Sär**) gaben 0,0145 Grm. Kohlensäure = 0,0039 Grm. Kohlenstoff.

Da nun die zu vorstehenden Kohlenstoffbestimmungen verwendeten in Salzsäure unlöslichen Rückstände zu dem Gesammtgestein, von welchem sie herrührten, in einem Procentverhältniss standen, wie folgt:

		In Salzsäure unlöslicher Rückst.
No. I.	Dolomit von Tuttomäggi enthält	14,90 p. C.
No. II.	Dass. Gestein (anderes Handstück)	14,11 „ „
No. III.	Dolomit von Igo-Pank	13,00 „ „
No. IV.	Dolomit von Ojo-Pank	25,4 „ „
No. V.	Dolomit von Koggowa Sär	35,2 „ „
No. VI.	Dolomitischer Kalkstein von Hollenhagen bei Salzuflen	26,61 „ „
No. VII.	Dolomit von Ojo-Pank (mit schwarzem Ueberzug)	23,9 „ „
No. VIII.	Dolomit von Koggowa Sär (mit schwarzem Ueberzug)	29,8 „ „

*) Zu dieser Untersuchung (No. VII) wurde der sehr feine schwarze Ueberzug eines Rückenschildes von *Encrinurus punctatus*, welches als Petrafact in diesem Dolomit vorkam, verwendet. Da es jedoch wegen der ausserordentlichen Zartheit dieses ganz schwarzen Ueberzugs nicht möglich war, die schwarze Substanz allein zu erhalten, so musste von der Gesteinsunterlage mit hinweggenommen und zur Untersuchung verbraucht werden. Ich entschloss mich zu dieser Untersuchung, weil Göbel (in der citirten Abhandlung S. 149) auch in Betreff dieser schwarzen Ueberzüge behauptete, dass ihre schwarze Farbe von Doppeltschwefeleisen herrühre, ohne doch genau untersucht zu haben, ob sie frei von organischer Substanz waren. Zwar sagt Göbel an einer Stelle seiner Abhandlung, wo er von diesen schwarzen Ueberzügen spricht (Seite 153): „Die wenigen, vorläufig auf einen Gehalt an Kohlenstoff in den schwarzen Stellen von mir geprüften Stücke liessen keinen erkennen;“ allein man möge bedenken, dass diese Prüfung nur eine vorläufige genannt und gar nicht angegeben ward, nach welcher Methode die Prüfung geschah.

**) Auch in Betreff dieser Untersuchung (No. VIII) gilt das in vorstehender Anmerkung Gesagte. Es ward hierzu der feine schwarze Ueberzug zweier Schaalen von *Terebratula reticularis* mit

tellt sich schliesslich der procentische Kohlenstoff- und
ective organische Substanzgehalt des Gesammtgesteins
ndermassen heraus:

Nummer der untersuchten Gesteine.	Gehalt an Kohlenstoff	Gehalt an organischer Substanz
	in Procenten.	
No. I.	0,102	0,176
No. II.	0,084	0,145
No. III.	0,101	0,174
No. IV.	0,160	0,276
No. V.	0,213	0,367
No. VI.	0,131	0,226
No. VII.	0,220	0,379
No. VIII.	0,463	0,798

Durch Vorstehendes hätte ich demnach gezeigt, dass die
n grauen Dolomiten und schwarzen Ueberzügen der Pe-
cten enthaltenen Mengen von Kohlenstoff und respective
nischer Substanz allerdings bestimmbar sind, und es
t mir nur noch übrig darzuthun, dass sie hinreichen
lie graue Färbung dieser Gesteine zu bedingen, so
dass das Doppeltschwefeleisen (welches höchstwahr-
nlich als Schwefelkies nicht aber, wie Göbel annimmt,
amorphes Doppeltschwefeleisen vorhanden ist), gar
s zur Färbung derselben beiträgt.

Aus Mangel an Material konnte ich nur folgende
nite auf ihren Gehalt an Doppeltschwefeleisen unter-
en *):

---

chst wenig Gesteinsunterlage gewählt, wobei es sich von selbst
ht, dass hier wie bei No. VII das Material mit Salzsäure be-
lt, und nur der unlösliche Rückstand mit Kupferoxyd verbrannt
.

Der Gang dieser Untersuchung war ganz einfach folgender:
n Salzsäure unlöslichen Rückstände wurden mit Salpeter und
saurem Natron (es versteht sich, dass beide Substanzen voll-
en rein von schwefelsauren Salzen waren) geschmolzen; die
molzene Masse mit Wasser aufgeweicht mit Salzsäure über-
t, zur Trockne abgedampft, wieder in Wasser gelöst und unter
ekannten Vorsichtsmassregeln (zur Vermeidung der Fällung von
ersaurem Baryt) mit Chlorbaryum versetzt. Aus dem erhalte-
chwefelsauren Baryt ward das Doppeltschwefeleisen berechnet.

Der graue Dolomit von Tuttomäggi (No. I) enthält	0,35	p. C. Doppeltschwefeleisen.
Der graue Dolomit von Tuttomäggi (No. II)	0,35	„ „ „ „
Der graue Dolomit von Igo-Pank (No. III)	0,31	„ „ „ „
Der graue Dolomit von Koggowa-Sär (No. V)	1,46	„ „ „ „
Der graue Dolomit von Ojo-Pank (No. IV)	0,310*)	„ „ „ „
Der graue dolomitische Kalkstein von Hollenhagen bei Salzuflen (No. VI)		keine Spur.

Stellen wir jetzt die durch die Untersuchung gewonnenen, sowohl auf den Kohlenstoff- und respectiven organischen Substanzgehalt, sowie auf den Gehalt an Doppeltschwefeleisen bezüglichen Data tabellarisch zusammen, und zwar in der Weise, dass das kohlenstoffreichste Gestein den Anfang macht, so erhalten wir folgende Uebersicht:

Untersuchtes Gestein.	Menge des Kohlenstoffs	Menge der organischen Substanz	Menge des Doppeltschwefeleisens.
	in Procenten.		
No. VII. Dolomit von Koggowa-Sär (mit schwarzem Ueberzug)	0,463	0,798	unbekannt, weil nicht untersucht.
No. VII. Dolomit von Ojo-Pank (mit schwarzem Ueberzug)	0,220	0,379	unbekannt.
No. V. Dolomit von Koggowa-Sär (ohne schwarzen Ueberzug)	0,213	0,367	1,46
No. IV. Dolomit von Ojo-Pank	0,160	0,276	0,31**)
No. VI. Dolomitischer Kalkstein von Hollenhagen	0,131	0,226	keine Spur.
No. I. Dolomit von Tuttomäggi	0,102	0,176	0,35***)
No. III. Dolomit von Igo-Pank	0,101	0,174	0,31
No. II. Dolomit von Tuttomäggi	0,084	0,145	0,35***)

*) Ich muss hierbei jedoch bemerken, dass die angegebene Procentenzahl des Doppeltschwefeleisens im Dolomit von Ojo-Pank nicht von mir, sondern von Göbel (vergl. dessen citirte Abhandlung S. 134) herrührt, der ein anderes Handstück untersuchte.

**) Hier gilt die vorige Anmerkung.

***) Göbel giebt in seiner citirten Schrift (S. 131) den Procentengehalt dieses Dolomites von Tuttomäggi an Doppeltschwefeleisen

Man erkennt auf den ersten Blick, dass die Reihenfolge der Gehalte an Doppeltschwefeleisen (so weit sie bekannt waren) nicht in Uebereinstimmung steht mit der Reihenfolge der Kohlenstoffgehalte, und dass sogar ein Gestein aufgeführt wird, welches zwar einen Gehalt von Kohlenstoff hat, aber völlig frei von einem Gehalt an Doppeltschwefeleisen ist. Welchen Antheil daher auch immer das Doppeltschwefeleisen an der Färbung der anderen Gesteine haben möge, bei No. VI färbt die organische Substanz ganz allein. Es ist demnach bei No. VI ein Gehalt von 0,131 p. C. Kohlenstoff (= 0,226 p. C. organische Substanz) hinreichend, um das Gestein ziemlich stark grau zu färben, und man sieht daher gar nicht ein, weshalb der nur wenig geringere Kohlenstoffgehalt in No. I, II, III, so wie der grössere in No. IV, V, VII, VIII ohne färbenden Einfluss auf das Gestein sein soll.

Allein ich habe schon oben behauptet, dass der Kohlenstoff (oder, was dasselbe ist, die organische Substanz) ganz allein färben, und dass das Doppeltschwefeleisen ohne alle Wirkung auf die Farben der fraglichen Gesteine sei, welche Behauptung ich durch Folgendes zu beweisen gedenke.

Bekanntlich hängt die Färbung eines Körpers ausser von der eigenthümlichen Natur desselben wesentlich von dem Aggregatzustande, in welchem er sich in dem Augenblicke befindet, wo er vom Auge beobachtet wird, ab; und es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass ein und derselbe Körper bei verschiedenen Aggregatzuständen sehr verschiedene Farben zeigen kann. Wenn man daher z. B. über die Farbe eines Gesteins im Vergleich mit einen anderen urtheilen und aus der dunklern oder hellern Farbe gewisse Schlüsse ziehen will, so wird man grossen Irrthümern ausgesetzt sein, dafern etwa das eine Gestein aus einem Aggregat fein-krystallinischen Materiales besteht, oder dafern das eine Gestein dicht, das andere porös u. s. w. ist. Um daher Täuschungen zu entgehen, habe ich von den von mir untersuchten Dolomiten (so weit das

---

viel grösser an, nämlich 0,415 p. C.; allein auch hier muss bemerkt werden, dass Göbel ein anderes Handstück als ich untersuchte.

Material nicht bereits verbraucht war) feine Pulver durch Zerreiben im Achatmörser angefertiget und diese Pulver einem meiner Freunde, einem entschiedenen Farbenkenner, mit der Bitte übergeben, mir die Reihenfolge zu bezeichnen, in welcher die Gesteinspulver ihrer Farbe nach zu arrangiren seien. Es versteht sich von selbst, dass er mit dem Resultate der chemischen Untersuchung unbekannt war.

Nach seinem Urtheile, das übrigens auch das Meinige war, zeigte der Dolomit von Koggowa Sär (No. V) die dunkelste Farbe, dann folgte der Dolomit von Ojo-Pank (No. IV), hierauf kam der dolomitische Kalkstein von Hollenhagen (No. VI), und den Beschluss machte, als die hellste graue Farbe zeigend, der Dolomit von Tuttomäggi (No. II).

Und nun vergleiche man die kleine nachstehende Tabelle:

Untersuchungsnummer des Gesteins.	Farbe des gepulverten Gesteins.	Kohlenstoffgehalt	Gehalt an organischer Substanz	Gehalt an Doppeltschwefeleisen
		in Procenten.		
No. V	sehr dunkelgrau	0,213	0,367	1,46
No. IV	viel heller	0,160	0,276	0,31*)
No. VI	beinahe eben so hell als voriger	0,131	0,226	keine Spur
No. II.	am hellsten	0,084	0,145	0,35

Die Tabelle spricht zu laut für sich selbst, als dass zur Erläuterung derselben meinerseits noch Weiteres hinzugefügt zu werden brauchte. Gleichgültig, ob die für den Dolomit von Ojo-Pank (No. IV) angegebene Menge von Doppeltschwefeleisen richtig oder falsch ist (da diese Untersuchung nicht von mir herrührt, sondern von Göbel an einem andern Handstücke vorgenommen wurde, so kann man wohl einen solchen Zweifel erheben); der von Doppeltschwefeleisen freie dolomitische Kalkstein von Hollenhagen (No. VI) ist dunkler gefärbt als der Doppeltschwefeleisen enthaltende Dolomit von Tuttomäggi (No. II). Die organische Substanz ist vollkommen ausreichend, um in ihr nicht allein die Ursache der Färbung überhaupt,

*) Nach Göbel's Untersuchung eines anderen Handstückes.

sondern auch je nach ihrer grösseren oder geringeren Menge, in welcher sie beigemengt ist, die Veranlassung zur dunkleren oder helleren Färbung des Gesteins (in seinem gepulverten Zustande) zu erkennen.

XXXVI.
Ueber Kalke von Madeira.

Von

E. Schweizer.

(Aus den Mittheilungen Nr. 104 der naturf. Ges. in Zürich vom Verfasser mitgetheilt.)

Unter einer Anzahl verschiedener Gebirgsarten von Madeira, in deren Besitz ich durch die Güte des Herrn Prof. Heer gekommen bin, fanden sich zwei Kalksteine, welche auffallende Eigenthümlichkeiten in ihrer Zusammensetzung zeigen, wodurch ich mich veranlasst finde, specielle Mittheilungen über dieselben zu machen.

1. Kalk im Vinoso des Pico Crux.

Dieser Kalk bildet mitten in dem sogenannten Vinoso (vulkanischer Tuff) ein Nest von nicht sehr bedeutender Ausdehnung.

Er stellt eine dichte Masse von erdigem Ansehen, aber ziemlicher Festigkeit dar. Hie und da finden sich einzelne schwarze Körner (vulkanischer Sand) eingesprengt. Seine Farbe ist graulichweiss oder schwach gelblich. Sein specifisches Gewicht wurde zu 2,255 gefunden.

Beim Auflösen in Salzsäure bleibt ein starker Rückstand, der grösstentheils *Kieselsäure in der in Kali leicht löslichen Modification* ist. Bringt man ganze Stücke in verdünnte Salzsäure, so werden die Kieselerde-Partieen gelb und durchscheinend, während die Kalktheile als weisse körnige Absonderungen, die durch die kieseligen Theile

verbunden sind, erscheinen. Letztere behalten nach der vollständigen Lösung des Kalks die ursprüngliche Form des Stückes bei und haben ein ähnliches Ansehen wie die aus Silicaten durch Säure ausgeschiedene Kieselerde. Behandelt man den bei der Auflösung in Salzsäure gebliebenen Rückstand mit Kali in gelinder Wärme, so löst sich bis auf eine kleine Menge von schwarzem Sande alles auf, und sättigt man die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, so gesteht das Ganze zu einer gallertartigen Masse in Folge der Ausscheidung der Kieselsäure.

Auch ohne vorherige Behandlung mit Salzsäure löst sich beim Erwärmen des gepulverten Kalkes mit Kalilauge eine beträchtliche Menge von Kieselsäure auf.

Erhitzt man eine Probe des Gesteins im Kölbchen, so giebt sie zuerst viel *Wasser*, hernach entwickeln sich *empyreumatische Dämpfe*, welche den Geruch des angebrannten Hornes besitzen und starke Reaction auf *Ammoniak* zeigen, während der Rückstand eine schwarze Farbe von ausgeschiedener *Kohle* annimmt.

Ich erhitzte eine grössere Menge (circa 20 Grm.) des gepulverten Gesteins in einem Destillationsapparate, zuletzt bis zum Glühen, und erhielt in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche eine gelbe Farbe hatte, sehr deutlich den Geruch der Destillationsprodukte von stickstoffhaltigen thierischen Stoffen besass und stark ammoniakalisch reagirte. In dem kältern Theile des Retortenhalses hatte sich etwas Brandöl und Brandharz angesetzt.

Es geht aus diesen Versuchen, die häufig mit dem gleichen Resultate wiederholt wurden, unzweideutig hervor, dass der Kalkstein in nicht unbeträchtlicher Quantität *stickstoffhaltige organische Ueberreste* enthält.

Beim Auflösen des Kalkes in Salzsäure bleibt ein Theil der organischen Substanz in der Kieselsäure und kann daraus nicht durch Auswaschen entfernt werden, der andere Theil geht in die Lösung über und ertheilt derselben eine gelbe Farbe.

In der von der Kieselerde abfiltrirten sauren Flüssigkeit entsteht durch Ammoniak ein geringer Niederschlag, der *Eisenoxyd*, Spuren von *Thonerde* und, wie ich mich durch

die verschiedenen Methoden überzeugte, *Phosphorsäure* enthält.

Ausser *kohlensauren Kalk*, als Hauptbestandtheil, enthält die Substanz endlich auch noch *Magnesia*.

Quantitative Analyse.

Um für alle Bestimmungen möglichst gleichartiges Material verwenden zu können, wurde ein grösseres Stück des Kalks gepulvert und von dem Pulver die nöthigen Quantitäten für die einzelnen Bestimmungen abgewogen.

Bestimmung des Wassers und der verbrennlichen Stoffe. 2,032 Grm. des Minerals wurden so lange gelinde geglüht, bis die anfänglich ausgeschiedene Kohle vollständig verbrannt war, und der Rückstand, um allfällig entwichene Kohlensäure wieder zu ersetzen, mit kohlensaurem Ammoniak behandelt. Der gesammte Glühverlust betrug 0,305 Grm. = 15,01 p. C. — Ich versuchte nun auch, die Menge des Wassers und der organischen Substanz getrennt zu bestimmen. Zu dem Ende hin erhitzte ich 2,520 Grm. des Gesteins in einem Platintiegel bei 200—250° so lange, bis nach wiederholter Wägung kein merklicher Gewichtsverlust mehr beobachtet werden konnte. — Der Verlust betrug 0,252 Grm. = 10 p. C. Wasser. — Nachher bestimmte ich den weitern Gewichtsverlust durch Glühen ganz auf die im vorhergehenden Versuche angegebene Weise und fand ihn zu 0,120 Grm. = 4,76 p. C. Die Summe beider Gewichtsverluste 14,76 p. C. stimmt sehr nahe mit dem ganzen Gewichtsverlust 15,01 p. C. überein.

Wenn man nun auch berücksichtigt, mit welcher Hartnäckigkeit die Kieselsäure kleine Mengen von Wasser zurükhalten kann, so lässt sich doch annehmen, dass der zweite Gewichtsverlust annähernd die Quantität der bei circa 200° getrockneten organischen Substanz angiebt.

Bestimmung des in Säuren und Kali unlöslichen Theils. Der beim Auflösen von 12,038 Grm. des Kalks in Salzsäure gebliebene Rückstand wurde auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen, getrocknet und dann so lange mit Kalilauge in der Wärme behandelt, bis sich nichts mehr löste. Der

hierbei zurückgebliebene schwarze Sand wog 0,189 Grm. = 1, 57 p. C. des Kalkes.

Bestimmung der Kohlensäure. Dieselbe geschah nach der Methode von Fresenius und Will. Der Kalk wurde in dem in Rose's analytischer Chemie Bd. II p. 809 beschriebenen Apparate durch Salzsäure zersetzt. 2,079 Grm. gaben 0,533 Grm. Kohlensäure = 25,63 p. C.

Bestimmung der übrigen Bestandtheile. Kieselerde, Eisenoxyd etc., Kalk und Magnesia wurden nach den bekannten Methoden bestimmt. — Ich zersetzte 1,963 Grm. des Mineralpulvers mit ziemlich concentrirter Salzsäure, dampfte das Ganze auf dem Wasserbade zur völligen Trockniss ein, behandelte den Rückstand, nachdem ich ihn mit Salzsäure befeuchtet hatte, mit Wasser und bestimmte hierauf die ausgeschiedene Kieselsäure auf bekannte Weise. Die Menge derselben betrug 0,431 Grm. = 21,95 p. C. Davon ist aber abzuziehen die Quantität des beigemengten Sandes 1,57 p. C. Es bleiben also 20,38 p. C. Kieselsäure. Aus der von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit fällte ich mit Ammoniak das Eisenoxyd etc., löste den gut ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und präcipitirte wieder mit Ammoniak, um die bei der ersten Fällung mit ausgeschiedenen Theile von Kalk und Magnesia zu entfernen. Der Niederschlag betrug alsdann 0,007 Grm. = 0,36 p. C.

Kalk und Magnesia wurden wie gewöhnlich, der erstere durch oxalsaures Ammoniak, letztere durch phosphorsaures Natron niedergeschlagen. — Ich erhielt 1,024 Grm. kohlensauren Kalk = 0,573 Kalk = 29,19 p. C. Kalk und 0,483 Grm. phosphorsaure Magnesia = 0,154 Magnesia = 7,84 p. C. Magnesia.

Stellt man die Resultate aller Bestimmungen zusammen, so enthält der Kalkstein in 100 Theilen:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	20,38		
Kohlensäure	25,63		18,64
Kalk	29,19	8,34	11,84
Magnesia	7,84	3,14	
Eisenoxyd, PhO^5 etc.	0,36		
Organische Substanz	4,76	14,76	
Wasser	10,00		
Sand	1,57		
	99,73		

Wie schon aus der Vergleichung der Sauerstoffmengen hervorgeht, reicht die Quantität der Kohlensäure nicht vollständig hin, um die vorhandenen Basen, Kalk und Magnesia, zu sättigen, ein Theil der letztern muss also mit Kieselsäure verbunden sein.

Nimmt man an, es sei aller Kalk mit Kohlensäure verbunden, so enthält das Mineral 52,12 p. C. kohlensauren Kalk und es bleiben noch 2,70 p. C. Kohlensäure für die Magnesia übrig. Ist die kohlensaure Magnesia ferner als neutrales Salz MgO,CO_2 vorhanden, so sind 2,45 p. C. Magnesia an Kohlensäure gebunden.

Nach diesen Voraussetzungen hätte dann der Kalkstein in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	20,38
Magnesia, an Kieselsäure gebunden	5,39
Kohlensaure Magnesia	5,15
Kohlensaurer Kalk	52,12
Eisenoxyd, PO_5 etc.	0,36
Organische Substanz	4,76
Wasser	10,00
Sand	1,57
	99,73

Für diese Interpretation sprechen die Resultate einer zweiten Analyse, bei der ich die Zersetzung des Mineralpulvers durch *verdünnte* Salzsäure vornahm und nach der Zersetzung das Ganze nicht zur Trockniss abdampfte, sondern die ausgeschiedene Kieselsäure ohne weiters auf's Filter brachte.

Ich fand in 100 Theilen:

Kieselsäure (nach Abzug des Sandes)	26,18
Kalk	28,86
Magnesia	1,90

Die Differenz zwischen den Kieselsäurebestimmungen in beiden Analysen beträgt 5,30, diejenige der Magnesiabestimmungen 5,94, während die Quantitäten des Kalkes nahezu die gleichen sind.

Die Menge der Kieselsäure nach der zweiten Analyse ist also gerade um das grösser, als diejenige der Magnesia kleiner ist wie nach der ersten Analyse. Es lässt sich diess ganz einfach dadurch erklären, dass man annimmt, es sei eine jener Differenz entsprechende Quantität Magne-

sia in dem Kalksteine mit Kieselsäure verbunden und es sei bei der zweiten Analyse die kieselsaure Magnesia nicht durch die verdünnte Salzsäure zersetzt worden. Diese Annahme stimmt aber auch mit der Voraussetzung überein, dass sämmtlicher Kalk an Kohlensäure gebunden ist, indem hiernach 5,39 p. C. Magnesia, eine Quantität, welche den angeführten Differenzen nahe kömmt, als kieselsaure Magnesia vorhanden ist. — Endlich gewinnt jene Voraussetzung an Wahrscheinlichkeit, weil die Kalkbestimmungen beider Analysen so nahe mit einander übereinstimmen, was wohl schwerlich der Fall sein könnte, wenn ein Theil des Kalkes an Kieselsäure gebunden wäre.

Als ich bei meinen ersten Versuchen mit dem Kalksteine die Beobachtung machte, dass derselbe nicht nur eine beträchtliche Menge von der in Alkalien leicht löslichen, der Substanz des Opales ähnlichen Kieselsäure, sondern auch eine auffallende Quantität stickstoffhaltiger organischer Substanzen enthält, glaubte ich, es mit einem jener Gebilde zu thun zu haben, welche grossentheils aus Kieselinfusorien bestehen. Allein die mikroscopischen Untersuchungen, welche die Herren Heer und Frey mit dem Gesteine anstellten, zeigten, dass eine solche Annahme nicht zulässig ist. — Hr. Prof. Frey äussert sich darüber folgermassen:

„In den beiden mir übergebenen Erdarten von Madeira (dem Kalk von Pico Crux und dem nachher zu beschreibenden Kalk von Caniçal) zeigt die mikroscopische Untersuchung keinerlei als organisch zu erkennende Reste. Das Ganze ist eine feinkörnige Masse. Von thierischen Resten in solcher Menge, dass hiedurch der Stickstoffgehalt erklärt werden könnte, ist (wenn auch einige mikroscopische Formelemente darin übersehen sein sollten) nicht im Entferntesten die Rede.“

Dieses Resultat der mikroscopischen Untersuchung macht es wahrscheinlich, dass das Vorhandensein der stickstoffhaltigen organischen Substanz mehr ein zufälliges ist, dass dieselbe im *aufgelösten* Zustande an Ort und Stelle gekommmen und dort von den unorganischen Bestandtheilen des Gesteines aufgenommen worden ist.

Hält man das isolirte Vorkommen des letztern im vulkanischen Tuff mit seinen Hauptbestandtheilen zusammen, so scheint überhaupt die Annahme gerechtfertigt, als sei dasselbe das *Produkt einer ehemaligen Therme.*

Will man sich eine Vorstellung von der Bildungsweise des Gesteines machen, so kann man annehmen, dass die Therme eine verhältnissmässig beträchtliche Quantität von Kalk- und Talksilicaten enthielt, dass dieselbe auf ihrem spätern Laufe mit Strömen von Kohlensäuregas in Berührung kam, durch welches das Kalksilicat vollständig, das schwieriger zersetzbare Magnesiasilicat nur theilweise, unter Abscheidung von Kieselsäure in Carbonat verwandelt wurde, und dass sie endlich auf eine Stelle traf, wo thierische Ueberreste vorhanden waren*).

Von den jetzt noch thätigen Thermen ist mir nur eine bekannt, deren Absatz mit dem Kalk vom Pico Crux in der Zusammensetzung einige Aehnlichkeit hat. Es ist diess die warme Quelle von St. Allyre bei Clermont in der Auvergne**). Der aus dem Wasser derselben entstandene Kalktuff enthält nach Berzelius ausser kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia 0,52 p. C. phosphorsauren Kalk Magnesia und Manganoxydul und 6,8 p. C. gallertartige Kieselsäure. Bischof nimmt ebenfalls hier an, dass die Magnesia zunächst an Kieselsäure gebunden sei und macht darauf aufmerksam, dass durch eine directe Bestimmung der Kohlensäure zu ermitteln wäre, ob und wie viel Kalk man sich mit der Kieselsäure vereinigt zu denken hätte.

2. Kalk von Caniçal.

Nach der Angabe des Herrn Prof. Heer findet sich dieser Kalk in einem auf vulkanischem Tuff geschichteten Sandlager.

Er bildet in dem Sande mannigfach gestaltete Massen, welche zum Theil die Form von Baumstämmen und Wurzeln besitzen und daher als Ueberbleibsel von Wald-

*) Vergleiche Bischof's Lehrbuch der chem. u. physik. Geologie Bd. I p. 347, 509—511, 769—771.

**) Ebendas. Bd. I p. 891.

bäumen etc. angesehen worden sind. In demselben Sande kömmt eine unzählige Menge von Landschneckenschalen vor, welche oft 3—4' übereinander geschichtet sind.

In seinem äussern Ansehen hat der Kalk viele Aehnlichkeit mit dem Kalktuff. Er ist graulichweiss, porös und von geringem Zusammenhalt.

Im Glosröhrchen erhitzt giebt er eine beträchtliche Menge *brenzlicher ammoniak-haltiger* Produkte.

In verdünnter Salzsäure löst er sich unter ausserordentlich starkem Aufschäumen mit Zurücklassung schleimiger Flocken und etwas schwarzen Sandes auf. Die schleimigen Flocken bestehen grösstentheils aus stickstoffhaltiger organischer Substanz.

Durch die qualitative Analyse wurden ausserdem in dem Gesteine nachgewiesen; Wasser, *Phosphorsäure* in Verbindung mit Kalk und Magnesia; kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia.

Die quantitative Analyse, welche in ähnlicher Weise wie die des Kalkes vom Pico Crux ausgeführt wurde, gab folgendes Resultat:

Kohlensaurer Kalk	84,29	
Kohlensaure Magnesia	5,48	
Phosphorsaure Erden	1,00	
Stickstoffh. org. Substanz	4,66	7,07
Wasser	2,41	
Sand	1,48	
	99,32	

So eigenthümlich auch das Vorkommen dieser Kalkmassen in dem Sandlager ist, so ist es doch mehr als wahrscheinlich, dass dieselben auf ähnliche Weise wie die Kalktuffe überhaupt sich durch Absatz aus Gewässern gebildet haben. Zieht man den Gehalt an phosphorsauren Salzen, so wie den bedeutenden Gehalt an stickstoffhaltiger organischer Substanz von schleimiger Beschaffenheit in Betracht, so liegt die Vermuthung nahe, es haben jene massenhaften Anhäufungen von Landschnecken das Material zur Bildung des Gesteins geliefert.

Schliesslich erwähne ich noch zweier Kalksteine von ındern Fundorten auf Madeira.

Der erste kommt von der Levada des Pico Crux. Der ıelbe ist nach der qualitativen Analyse dem Kalke aus lem Vinoso des Pico Crux in jeder Beziehung ganz ähnich, nur ist er stellenweise durch Eisenoxyd, das durch ıalzsäure gelöst wird, stark gelb gefärbt.

Der zweite bildet bei St. Vincente ein Lager und wird lort zum Brennen benutzt. Es ist ein gewöhnlicher krysallinisch-körniger Kalkstein von weisser Farbe, der sich 'ollständig in Salzsäure auflöst und weder Phosphorsäure ıoch merkliche Quantitäten organischer Substanz enthält, ıbgleich hin und wieder Versteinerungen von Seeschnecken ınd Seeigeln darin vorkommen sollen.

XXXVII.

Ueber die wolframsauren Salze.

Von

Dr. W. Lotz.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 49.)

Die Ansichten Laurents über die verschiedenen Iodificationen der Wolframsäure (S. dies. Journ. XLII, 116) ıachten eine Wiederholung der Analysen nothwendig, ıamentlich der Ammoniaksalze, und diese hat der Vf. ausıführt nach einer etwas zuverlässigeren Methode, als sie ılbst von Berzelius angewendet worden. Um den mmoniakgehalt direct zu finden, wurde das Salz mit Kalisung destillirt und das Ammoniak als Platinsalmiak beımmt, die Wolframsäure ergab sich durch Glühen einer ıdern Portion und das Wasser aus dem Verlust.

Die Darstellung der Ammoniaksalze geschah aus olfram von Zinnwald, welcher gepulvert mit concentrirter ılzsäure und etwas Salpetersäure digerirt wurde. Die

ausgeschiedene Wolframsäure löste man, nachdem sie mit salzsaurem Wasser ausgewaschen, in Ammoniak und verdampfte das gelbe Filtrat in gelinder Wärme. Dabei schied sich ein Salz in schönen büschelförmigen Nadeln aus, die mehrmals umkrystallisirt wurden. Die Mutterlauge liefert davon noch mehr bei weiterem Abdampfen und giebt dann bei starker Concentration ein gelbes warzenförmiges Salz (vielleicht ein Doppelsalz von $\dddot{F}e$ und $\dot{N}H_4$) und schliesslich eine braune Lösung, in welcher weder Salzsäure noch Aetzalkalien eine Fällung in der Kälte verursachen, erst nach längerem Kochen mit Salzsäure bildet sich ein weisser Niederschlag, wahrscheinlich eine neue in Wasser leicht lösliche Modification der Wolframsäure.

Das oben erwähnte Ammoniaksalz muss beim Umkrystallisiren stets mit etwas Ammoniakflüssigkeit versetzt werden, wenn es dieselben Krystalle wieder liefern soll. Es ist dasselbe, welches Berzelius und Anthon (S. dies. Journ. VIII, 405) für das saure Salz $\dot{N}H_4\,\dddot{W}_2 + \dot{H}$, und Laurent für das Salz $(\dot{N}H_4)_5\dddot{W}_{12} + 10\dot{H}$ hielten, welches aber nach dem Vf. aus $(\dot{N}H_4)_3\dddot{W}_7 + 6\dot{H}$ besteht, d. h. ein Doppelsalz $= 2.\ \dot{N}H_4\dddot{W}_2 + \dot{N}H_4\dddot{W}_3 + 6\dot{H}$, analog dem von Struve und Svanberg bei der Molybdänsäure gefundenen Ammoniaksalze. Das *wolframsaure Doppelsalz* besteht in 100 Th. aus:

				Berzelius u. Anthon.			Berechn. nach $(\dot{N}H_4)_3\dddot{W}_7 + 6\dot{H}$	Berechn. nach $(\dot{N}H_4)_5\dddot{W}_{12} + 10\dot{H}$
	Gefunden.			Berechn.	Gefund.			
$\dddot{W}$	85,93	86,07	85,99	86,89	87,00	87,00	86,02	86,36
$\dot{N}H_4$	8,10	8,03		9,74	9,74	9,18	8,26	8,06
$\dot{H}$	5,97	5,90		3,37	3,36	3,82	5,72	5,58

Dieses Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, verliert bei 100° ungefähr 4 Atome Wasser und löst sich in beiläufig 26 Th. Wasser von 10,7° und 5,8 Th. kochendem. Beim Sieden der wässerigen Lösung entweicht Ammoniak und es entsteht eine leichter lösliche Verbindung. Die Lösung des Salzes giebt mit überschüssiger Salz- oder Salpetersäure einen weissen, in sehr viel Säure löslichen, beim Kochen aber gelb werdenden Niederschlag.

Lässt man die Lösung des wolframsauren Ammoniaks in der Wärme krystallisiren, so scheidet sich eine Verbindung mit weniger Wasser aus $2N\dot{H}_4\dddot{W}_2 + N\dot{H}_4\dddot{W}_3 + 3\dot{H}$, welche kleine glasglänzende durchsichtige Krystalle anscheinend des triklinischen Systems bildet und von Berzelius für identisch mit dem vorigen gehalten worden ist. Das Salz nimmt bei Verdunsten aus wässeriger Lösung in gewöhnlicher Temperatur 3 Atome Wasser auf und geht wieder in das vorige über.

Versetzt man eine Lösung des genannten Doppelsalzes mit Kaliumeisencyanür und einer Säure, so färbt sie sich rothbraun und bei Ueberschuss der letztern scheidet sich eine flockige dem Eisenoxydhydrat ähnliche Masse aus, die in Wasser löslich ist und auf 5 Atome Eisen 8 Atome Wolfram enthält.

Man kann nicht, wie schon Laurent gegen Wöhler und Anthon bemerkte, durch Zusammenmischen der Auflösungen von einfach wolframsaurem Natron und Salmiak wolframsaures Ammoniak darstellen, sondern es scheidet sich jedesmal eine Doppelverbindung aus, die bei Anwendung von gleichen Atomen der gemischten Salze aus $2N\dot{H}_4\dddot{W}_2 + \dot{Na}\dddot{W}_3 + 3\dot{H}$, bei Anwendung von 2 Atomen NH_4Cl auf 1 At. $\dot{Na}\dddot{W}$ aus $\dot{Na}_3\dddot{W}_7 + 4[(N\dot{H}_4)_3\dddot{W}_7] + 14\dot{H}$, besteht, beide bilden perlmutterglänzende Schuppen. Das Glied des letzten Doppelsalzes $\dot{Na}_3\dddot{W}_7$ ist augenscheinlich ein dem Ammoniaksalze analoges Doppelsalz $2.\dot{Na}\dddot{W}_2 + \dot{Na}\dddot{W}_3$ und der Vf. zeigt, dass die von Anthon ausgeführte Analyse vom sogenannten zweifach-wolframsauren Natron in der That besser mit den berechneten Zahlen für das eben erwähnte Doppelsalz, $2\dot{Na}\dddot{W}_2 + \dot{Na}\dddot{W}_3 + 14\dot{H}$, als für das zweifachsaure übereinstimmt.

Octaëdrisches wolframsaures Ammoniak wird rein am sichersten aber umständlichsten durch lange Zeit fortgesetztes Kochen der Lösung des zuerst angeführten Ammoniaksalzes erhalten. Es krystallisirt in spitzen Quadratoctaëdern mit der Combination des Prismas, hat muschligen Bruch, verwittert rasch und löst sich sehr leicht in

Wasser auf, fast gar nicht in Alkohol. Die Lösung des Salzes giebt mit Salz- oder Salpetersäure weder in der Kälte noch beim Aufkochen eine Trübung, erst nach langem Sieden scheidet sich gelbe Wolframsäure aus. Hat man aber vor dem Zusatz der Säure die Lösung mit ätzendem oder kohlensaurem Alkali versetzt, so verursacht Säure sogleich einen weissen, beim Sieden gelb werdenden Niederschlag. Durch ätzende und kohlensaure Alkalien wird, nicht, wie Margueritte angegeben, die Lösung gefällt.

Gegen Kaliumeisencyanür und Salzsäure verhält sich das Salz erst dann wie das zuerst erwähnte, wenn man ihm zuvor Alkali zugesetzt hat. Eben so abweichend ist das Verhalten gegen Silberlösung: während das gewöhnliche wolframsaure Ammoniak einen flockigen in Wasser völlig unlöslichen, $\dot{Ag}_3\dddot{W}_7$, und dieser mit Ammoniak einen krystallinischen in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag bildet, verursacht das octaëdrische Ammoniaksalz mit Silbersalzen erst bei Zusatz von Ammoniak eine in heissem Wasser lösliche Fällung, die sich krystallinisch wieder ausscheidet.

Als Zusammensetzung für das octaëdrische wolframsaure Ammoniak giebt Margueritte die Formel $\dot{NH}_4\dddot{W}_3 + 5\dot{H}$, Laurent $5\dot{NH}_4, 18\dddot{W}, 31\dot{H}$. Der Vf. fand einfacher $2.\dot{NH}_4\dddot{W}_4 + 15\dot{H}$, in 100 Th.:

			Berechnet.
$\dddot{W}$	83,02	82,92	83,24
$\dot{NH}_4$	4,73	4,63	4,66
$\dot{H}$	12,25	12,45	12,10

Das vierfach-saure Salz verursacht in den Lösungen der alkalischen Erden, der Erden und Metalloxyde keine Niederschläge, nur in denen des Bleioxydes und Quecksilberoxyduls. Das Bleisalz, welches dabei entsteht, löst sich in viel Wasser wieder auf und giebt bei freiwilliger Verdunstung seidenglänzende, in Salpetersäure leicht lösliche Nadeln, deren Formel höchst wahrscheinlich $\dot{Pb}\dddot{W}_4 + 6\dot{H}$ ist.

Dass das vierfach-saure Ammoniaksalz durch Zusatz von Ammoniak das gewöhnliche zweifach-dreifach-saure Salz bilden werde, war nach den Reactionen, die es in Lösung bei Zusatz von Ammoniak zeigte, schon im Voraus anzunehmen. Der Vf. hat aber auch direct dies bewiesen, indem er das vierfach-saure Salz, mit Ammoniak vermischt, zur Krystallisation brachte. Es bildeten sich dabei die büschelförmigen Nadeln des gewöhnlichen Salzes, welches bei der Analyse die Zusammensetzung $2.N\dot{H}_4\dddot{W}_2 + N\dot{H}_4\dddot{W}_3$ $6\dot{H}$ lieferte.

Aus dem sehr abweichenden Verhalten des vierfach-sauren Salzes gegen dieselben Reagentien, verglichen mit dem gewöhnlichen, schliesst der Vf. dass in ersterem eine andere Modification der Wolframsäure enthalten sei. Indessen scheint doch dagegen die schnelle und einfache Rückführung des $N\dot{H}_4\dddot{W}_4$ in $(N\dot{H}_4)_3\dddot{W}_7$ zu sprechen, während die andern Abweichungen allenfalls in dem Mehrgehalt an Säure ihre Erklärung finden, abgerechnet die Leichtlöslichkeit des $N\dot{H}_4\dddot{W}_4$.

Mit dem in Prismen krystallisirten Ammoniakdoppelsalze, $2.N\dot{H}_4\dddot{W}_2 + N\dot{H}_4\dddot{W}_3 + 6\dot{H}$, kann man durch Fällung mittelst neutraler Metallsalze eine Reihe Verbindungen erhalten, von denen die meisten pulverförmige Niederschläge, einige krystallinische, andere terpenthinartige Massen sind. Letztere bilden mit Wasser milchähnliche Flüssigkeiten, die trübe durchs Filter gehen. Alle mit Ausnahme des Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzes lösen sich frisch gefällt in sehr wenig Wasser und einem Tropfen Salpetersäure oder Salzsäure klar auf, erstarren aber nach einiger Zeit zu einer Gallerte. Sie sind alle wasserhaltig, nach dem Glühen meistens schwefelgelb, bei jedem neuen Erhitzen dunkelgelb.

Wolframsaure Baryterde ist pulverförmig, schmilzt in heftiger Glühhitze zu einer blasigen Masse, deren Höhlungen mit glänzenden Krystallen überkleidet sind und besteht aus $2\dot{B}a\dddot{W}_2 + \dot{B}a\dddot{W}_3 + 8\dot{H}$. Von dem Krystallwasser gehen bei 100° 4 Atome weg.

Wolframsaure Strontianerde, dem vorigen Salz ähnlich, zeigt in der Rothgluth eine Feuererscheinung. Es ist analog zusammengesetzt, der Wassergehalt beträgt 4 oder 5 Atome.

Wolframsaure Ammoniak-Magnesia scheidet sich nach einiger Zeit in kleinen perlmutterglänzenden Krystallen aus, die schon in Wasser schwer löslich sind und aus $2\dot{Mg}\dddot{W}_2 + \dot{NH}_4\dddot{W}_3 + 10\dot{H}$ bestehen.

Wolframsaures Zinkoxyd-Ammoniak bildet kleine schneeweisse Nadeln, die in kochendem Wasser ein wenig, in wolframsaurem Ammoniak, schwefelsaurem Zinkoxyd, Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure leicht löslich sind. Sie bestehen aus $2.\dot{Zn}\dddot{W}_2 + \dot{NH}_4\dddot{W}_3 + 13\dot{H}$ und verlieren bei 100° vom ihrem Wassergehalt 8 Atome.

Wolframsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak ist voluminös, wird beim Erhitzen grau dann orangegelb, beim Erkalten lichtgelb. Es besteht aus $2.\dot{NH}_4\dddot{W}_2 + \dot{NH}_4\dddot{W} + 4.[2\dot{Cd}\dddot{W}_2 + \dot{Cd}\dddot{W}_3] + 35\dot{H}$.

Wolframsaures Manganoxydul ist schleimig und gelblichweiss; es besteht aus $2.\dot{Mn}\dddot{W}_2 + \dot{Mn}\dddot{W}_3 + 11\dot{H}$ und verliert bei 100° 3Atome Wasser.

Wolframsaures Nickeloxydul bildet terpenthinartige hellgrüne Klumpen von grosser Elasticität, die aus $2.\dot{Ni}\dddot{W}_2 + \dot{Ni}\dddot{W} + 14\dot{H}$ bestehen.

Wolframsaures Bleioxyd ist anfangs flockig, dann pulverförmig, unlöslich in wolframsaurem Ammoniak und salpetersaurem Bleioxyd, löslich in Natronlauge und siedender Phosphorsäure. Es besteht aus $2\dot{Pb}\dddot{W}_2 + \dot{Pb}\dddot{W}_3 + 10\dot{H}$ und verliert bei 100° 7 Atome Wasser.

Wolframsaure Thonerde ist harzähnlich, getrocknet glasig, mit muschligem Bruch, löslich in Alaunlösung und besteht bei 100° getrocknet aus $\underline{\dddot{Al}}\dddot{W}_7 + 9\dot{H}$. Das neutrale Salz ist löslich in Alaun, Natron, Ammoniak, Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure.

Wolframsaures Chromoxyd, welches bei 100° getrocknet aus $\underline{\dddot{Cr}}\dddot{W}_7 + 9\dot{H}$ besteht, ist ein hellgraugrünes Pulver,

welches durch Fällung mit sublimirtem Chromchlorid erhalten wurde. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Chromchlorid, geglüht strohgelb mit einem Stich ins Grüne. — Das neutrale Salz, $\overset{\cdots}{\bar{Cr}}\overset{\cdots}{W}_3 + 13\dot{H}$, ist hellgrün, geglüht gelblich-grau, löslich in Chromchlorid, Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure. Die Analyse dieser Salze wurde, nachdem sie mit kohlensaurem Natron geglüht waren, und das Chromoxyd zu Chromsäure geworden, mittelst Jod und schwefliger Säure nach der bekannten Bunsen'schen Methode ausgeführt.

Wolframsaures Eisenoxyd ist ein isabellgelbes Pulver, nach dem Trocknen bei 100° eine harte gelbe Masse, geglüht zimmtbraun; es ist löslich in kaltem Eisenchlorid und in kochendem wolframsauren Ammoniak. Die Analyse gab keine einfachen Zahlenverhältnisse.

Wolframsaures Zinnoxyd, mittelst Ammoniumzinnchlorid gefällt, ist flockig, löslich im Zinnsalz, in Phosphor-, Oxal- und Weinsäure. Die Analyse wurde so ausgeführt, dass man aus dem Kohlensäureverlust, welchen kohlensaures Natron beim Glühen mit dem Salze erfuhr, $\overset{\cdots}{W}$ und $\ddot{Sn}$ berechnete, da beide je 1 Atom $\ddot{C}$ verdrängen. Das Resultat war ein Verhältniss von $9\ddot{Sn} : 13\overset{\cdots}{W}$, also wahrscheinlich mechanisch beigemengtes Zinnoxyd.

XXXVIII.
Ueber rothen und schwarzen Schwefel.

Von

G. Magnus.

(Pogg. Ann. XCII, p. 308.)

Ausser den schon bekannten Modificationen des Schwefels, nämlich dem gelben löslichen prismatischen und octaëdrischen, dem unlöslichen gelben und dem von De-

ville „rother prismatischer" genannten ist es Magnus gelungen, den schwarzen Schwefel darzustellen und den rothen Schwefel Deville's in mehre Gemengtheile zu zerlegen, unter denen er den einen mit dem Namen rother Schwefel belegt, während er Deville's rothen Schwefel den „*umgeschmolzenen*" nennt. Wenn man nämlich Schwefel bei 160—170° C. schmilzt und selbst dieses Schmelzen 10 Mal wiederholt und jedesmal rasch abkühlt, so erhält man nach dem Erkalten nur gelben Schwefel von der Farbe des Bernsteins mit ungefähr 9 p. C. unlöslichem gelben Schwefel. Schmilzt man aber Schwefel bei 300° C. 6—10 Mal und kühlt jedesmal plötzlich ab, so wird er dunkel-rothbraun und krystallisirt in Prismen, die nach einigen Stunden oder Tagen blassroth und durchsichtig werden, nach zwanzigmaligem Schmelzen aber bei 300° C. und guter Abkühlung bleibt der Schwefel rothbraun und lange amorph. Das ist Magnus's umgeschmolzener Schwefel. Er ist auch im flüssigen Zustande bei allen Temperaturen, selbst nahe seinem Erstarrungspunkte weinroth und zeigt folgendes Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff: war er nach dem letztmaligen Umschmelzen langsam abgekühlt so löst er sich in Schwefelkohlenstoff mit intensiv rother Farbe, aber nach schneller Abkühlung mit schwach rother oder bräunlicher Farbe. Aus der rothen Lösung scheiden sich beim Verdunsten zuerst gelbe Octaëder des gewöhnlichen Schwefels, bei späteren Krystallisationen mehr roth gefärbte aus und schliesslich bleibt eine rothe, zähe, syrupsdicke Masse zurück, die allmählich fest wird — rother Schwefel —. Wenn dieser *rothe Schwefel* von schöner Farbe dargestellt werden soll, so muss man ihn vor dem völligen Erhärten in kleine Stücke zerbröckeln, sonst dauert es sehr lange, ehe er den Schwefelkohlenstoffgehalt verliert und erhärtet. Dann aber besteht er aus porös zusammengehäuften amorphen Körnern von cochenill- oder ziegelrother Farbe. Einmal fest geworden löst er sich nicht wieder in Schwefelkohlenstoff, und nur sehr wenig oder gar nicht in Alkohol, Aether, Benzin und Terpenthinöl, ein wenig mehr in Chloroform. Befindet er sich in innigem Gemenge mit gelbem Schwefel, jedoch so, dass er in einer grössern

Menge fein vertheilt war, so löst er sich mit dem gelben auf, ist aber eine grössere Quantität in wenig gelbem Schwefel vertheilt, so bleibt von ihm ein Antheil ungelöst und zwar mit gelbrother, manchmal sogar gelber Farbe, offenbar wegen der sehr feinen Vertheilung, denn der rothe erscheint fein gerieben auch nur gelbroth. Nichtsdestoweniger ist dieser gelbe oder gelbrothe Schwefel wirklich die rothe Modification, was sich durch Erhitzen zwischen 110—130° erkennen lässt. Schmilzt man nämlich reinen rothen Schwefel zwischen 110—130° C. und kühlt ihn schnell ab, so zeigt die rothe Masse krystallinisches Gefüge auf der Oberfläche und löst sich zu einem kleinen Theil in Schwefelkohlenstoff, schmilzt man ihn bei 130—150° C. so wird er auflöslich mit rother Farbe, schmilzt man ihn aber bei 300° C. und kühlt schnell ab, so erhält man aus ihm schwarzen Schwefel. Der unlösliche rothe Schwefel, selbst wenn er mit gelblichem Farbenton auftritt verändert sich, mehre Monate aufbewahrt, nicht, wenn er nicht etwa mit viel gelbem Schwefel vermengt ist. Dann wird er allmählich gelb und dies geschieht selbst mit seiner intensiv-rothen Auflösung. Ist viel rother mit wenig gelbem Schwefel in Lösung, so schiessen daraus rothe prismatische Krystalle an, die bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff einen gelben Rückstand (oft in prismatischer Gestalt) mit Eigenschaften des rothen Schwefels hinterlassen. Die Krystallform gehört nur dem gelben Schwefel an, denn der rothe ist amorph, und es ist bemerkenswerth, dass die gleichzeitige Anwesenheit des rothen Schwefels in der Lösung die Ausscheidung des gelben Schwefels in prismatischer Gestalt veranlasst, während letzterer sonst nur in Octaëdern aus Lösungen krystallisirt.

Enthält eine Auflösung viel gelben und nur wenig rothen Schwefel, so scheiden sich rothe Krystalle aus, die wieder in Schwefelkohlenstoff löslich sind und ihre rothe Farbe der eingeschlossenen Mutterlauge verdanken. Es folgt aus dem Bisherigen, dass Auflösungen des rothen Schwefels nur Gemenge von rothem und gelbem sind, und dass reiner rother Schwefel amorph und unlöslich ist.

Wird rother Schwefel längere Zeit bis 100° C. erhitzt, so sintert sein Pulver zusammen oder er bleibt in Stücken unverändert, verwandelt sich aber dabei in gelben löslichen. Ein Gleiches geschieht, wenn er geschmolzen und wenn er sublimirt wird, im letztern Falle verflüchtigt er sich ohne Rückstand.

Es ist schon oben angeführt, dass man durch Behandlung des rothen Schwefels bei 300° C. *schwarzen Schwefel* erhält, und diese Methode seiner Gewinnung ist auch die empfehlenswerthere, weil er alsdann nur durch geringere Mengen gelben Schwefels verunreinigt ist, während die nachstehend anzuführende Darstellungsweise ihn mit allen in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Beimengungen verunreinigt liefert, welche der zur Darstellung verwendete gelbe Schwefel enthielt.

Erschöpft man den „umgeschmolzenen Schwefel" mit Schwefelkohlenstoff, so bleibt zuletzt eine unlösliche Masse (gewöhnlich $^1/_3$ des angewandten Schwefels) zurück, die wenn schwefelkohlenstoffhaltig, ein bräunliches, getrocknet ein gelbes Pulver ausmacht. Dasselbe ist ein Gemenge von unlöslichem gelben und von schwarzem Schwefel, aus welchem durch öfters erneutes Erwärmen bis 100° C. und Behandeln mit Schwefelkohlenstoff der gelbe Schwefel entfernt werden kann. Zu lange darf indessen das Gemenge dieser Temperatur nicht ausgesetzt werden, weil sonst auch ein erheblicher Antheil schwarzer Schwefel sich in gelben umändert. Schmilzt man den chocoladenbraunen Rückstand von der eben erwähnten Operation bei 300° und giesst ihn in ganz dünner Schicht auf eine angefeuchtete Porzellanplatte, so ist die Masse nach dem Erkalten ganz schwarz, weich, klebrig und lässt sich in Fäden ziehen, nach einigen Tagen wird sie fest und hat glasigen Bruch. Indessen die einzelnen braunen Stellen, welche noch gelben Schwefel enthalten, werden bei längerem Aufbewahren heller und je mehr die Masse davon enthält, um so schneller verändert sich der schwarze Schwefel. Durch Umschmelzen bei 300° C. und schnelles Abkühlen kann man für kurze Zeit zwar eine schwarze Masse wie vorher erhalten, dabei aber wandelt sich ein Theil schwarzer Schwe-

fel wieder in gelben um, und das Produkt verändert sich nachmals um so schneller.

Der schwarze Schwefel ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff; kaum löslich in Alkohol, Aether, Benzin und Terpenthinöl, etwas mehr in Chloroform. Sein Schmelzpunkt ist nahezu derselbe, wie der des gewöhnlichen Schwefels. Längere Zeit bis 100° C. erwärmt wird der Schwefel löslich in Schwefelkohlenstoff, die Lösung enthält viel gelben und wenig rothen Schwefel. Bei 140—160° C. einige Zeit geschmolzen, wird er nach plötzlichem Abkühlen hart krystallinisch dunkelbraun und löst sich in Schwefelkohlenstoff mit intensiv-rother Farbe; die Lösung enthält viel rothen und wenig gelben Schwefel. Magnus nennt diese Modification getemperten Schwefel. Bei der Darstellung des schwarzen entsteht stets unvermeidlich etwas davon.

Bei 180—200° C. wird der schwarze Schwefel dickflüssig, im Kochen verändert er seine Farbe nicht, bei der Sublimation bleiben die Verunreinigungen desselben, welche aus dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen gelben Schwefel bestehen, zurück, bei der Destillation verwandelt er sich in gewöhnlichen gelben Schwefel. Behandelt man schwarzen Schwefel mit Chlorgas, so verbindet er sich damit und verflüchtigt sich vollständig.

Obwohl der schwarze Schwefel wahrscheinlich bei einer bestimmten Temperatur entsteht, so bildet sich von ihm stets nur eine geringe Menge, da es nicht gelingt, die schmelzende Masse in all ihren kleinen Theilen augenblicklich gleich stark abzukühlen. Jedenfalls bildet er sich nur durch wiederholte plötzliche Abkühlung gewöhnlichen Schwefels, niemals durch längeres Erhitzen des letztern bei den verschiedensten Temperaturen, selbst nahe am Kochpunkt. Denn als gewöhnlicher Schwefel in einem grossen Sandbade 10 Mal bis 300° erhitzt und dann jedesmal sehr langsam erkaltet wurde, hinterliess er nur 1,4 p. C. in Schwefelkohlenstoff Unlösliches, was sich jedoch wie schwarzer Schwefel verhielt. Schnelle Abkühlung, an einzelnen Stellen unvermeidlich, mag seine Bildung veranlasst haben und daher findet sich auch in dem braunen

zähen Schwefel stets etwas schwarzer vor, wenn auch die Schmelzung nur einmal stattfand. Durch Reiben wird der schwarze Schwefel elektrisch wie der gelbe.

XXXIX.
Ueber den Schwefel von Radoboy.

Von

Magnus.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Die rothe Farbe des Schwefels von Radoboy die ganz ähnlich der des oftgeschmolzenen Schwefels ist, den ich in meiner Abhandlung über rothen und schwarzen Schwefel erwähnt habe, liess vermuthen, dass auch dieser Schwefel eine wiederholte Schmelzung und schnelle Abkühlung erfahren habe.

Diese Vermuthung hat sich indess nicht bestätigt. Der Schwefel von Radoboy löste sich nämlich in Schwefelkohlenstoff mit hellgelber Farbe, während der oft geschmolzene Schwefel eine rothe Auflösung liefert. Auch waren die in der Auflösung des Radoboyer Schwefels entstandenen octaëdrischen Krystalle rein gelb, während die in einer Auflösung von oft geschmolzenem Schwefel sich bildenden mehr oder weniger roth gefärbt sind. Dagegen löste sich der Schwefel von Radoboy nicht vollständig in Schwefelkohlenstoff, sondern hinterliess eine dunkelbraune Substanz, die so locker und lose war, dass der grösste Theil derselben auf der Flüssigkeit schwamm, und selbst durch wiederholtes Schütteln nicht zum Sinken gebracht werden konnte.

Diese Substanz betrug in drei Bestimmmungen, für welche verschiedene Stücke angewandt worden waren:

	0,166 p. C.
	0,277 „ „
	0,156 „ „
Im Mittel	0,199 p. C.

Sie war getrocknet dunkelbraun. In einem Strome von Wasserstoff erhitzt, entwickelte sie einen eigenthümlichen empyreumatischen Geruch und nahm eine noch dunklere Farbe an. Wurde sie darauf in einem Strome von atmosphärischer Luft geglüht, so wurde sie gelblich weiss. Sie enthält folglich eine bituminöse Substanz. Die nach dem Glühen zurückgebliebene gelblich weisse Masse war in Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig löslich. Mit kohlensaurem Natron geschmolzen ergab sich, dass sie Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde und Eisenoxyd enthielt.

Aehnliche Beimengungen hat auch schon John*) in dem Schwefel von Radoboy gefunden. Ausser diesen giebt er noch Arsenik als einen Bestandtheil desselben an. Dies hat sich aber nicht darin auffinden lassen. Es kann dies nicht auffallen, da John nur aus der gelben Farbe des Niederschlags, welchen er durch Schwefelwasserstoff in einer Auflösung dieses Schwefels in Salpetersäure erhalten hatte, auf das Vorhandensein von Arsenik geschlossen hatte.

Ohne Zweifel verdankt der Schwefel von Radoboy seine Farbe nur der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Beimengung, die aus einem Silikat von Kalk, Thonerde und Eisen besteht, das innig gemengt ist mit einer bituminösen Substanz. Obgleich diese Beimengung noch nicht 0,2 p. C. vom Gewicht des Schwefels beträgt, so ist sie doch so fein in demselben vertheilt, dass sie wohl die Ursache seiner Farbe sein kann.

Vor Kurzem erhielt ich durch Herrn Dr. Kranz in Bonn ein kleines Stückchen Schwefel von Schmölnitz in Ungarn, das eine eigenthümlich grünliche Farbe hat, während die des Schwefels von Radoboy mehr braun ist. Auch dieser grünliche Schwefel verdankt seine Farbe einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Beimengung. Die geringe Menge, welche ich anwenden konnte, gestattete indess keine nähere Untersuchung.

---

*) John, Chemische Untersuchungen 5te Fortsetzung p. 328.

XL.

Ueber die Einwirkung des Krapp-Ferments auf Zucker.

Von

Edward Schunck.

(Memoirs of the Litterary and Philosoph. Society of Manchester. Vol. XII, p. 109.)

Ich habe schon früher*) die Resultate meiner Untersuchungen über den eigenthümlichen Gährungsprocess mitgetheilt, welcher im Krapp und seinen wässrigen Extracten vor sich geht, wenn man dieselben einer mässigen Temperatur aussetzt. Ich habe gezeigt, dass während dieses Processes der bittere Stoff des Krapps, den ich *Rubian* nannte, vollständig zersetzt wird, und dass sich eine Anzahl Verbindungen bilden, unter denen das Alizarin, der wahre Farbstoff des Krapps, besonders merkwürdig ist. Ich habe bestätigt, dass dieser Process weder von einer Gasentwicklung noch von sonst einem der gewöhnlichen Anzeichen der Gährung begleitet ist, dass er ohne den Zutritt atmosphärischer Luft vor sich geht, und dass die Gährung mit ausserordentlicher Schnelligkeit vollendet ist. Endlich habe ich die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Ferments selbst angegeben. Ich habe gezeigt, dass keines der gewöhnlichen Fermente, wie Hefe, Caseïn etc. im Stande ist, die Zersetzung des Rubians zu bewirken, das Emulsin ausgenommen, welches das Krappferment unvollkommen zu ersetzen vermag, dass letzteres hinsichtlich der Zusammensetzung von andern derartigen Körpern durch den geringen Stickstoffgehalt wesentlich unterschieden ist, kurz dass es als ein Körper betrachtet werden muss, welcher einzig in seiner Art dasteht. Ich habe ihm dem Namen *Erythrozym* gegeben.

---

*) Dies. Journ. XLIX, p. 460.

Wird die Substanz mit Wasser gemischt und eine lange Zeit an einen warmen Ort gestellt, so treten, wie ich a. a. O. angegeben habe, besonders im Sommer, Anzeichen eines lebhafteren Gährungsprocesses ein. Gasblasen entweichen und es verbreitet sich ein eigenthümlicher Geruch, welcher, wenngleich unangenehm, doch nicht faulig genannt werden kann. Während dieses Processes, welcher offenbar ein Faulen im strengsten Sinne ist, verliert das Erythrozym seine schleimige Beschaffenheit und verwandelt sich in eine rothe, flockige Masse, welche durch Filtriren von der Flüssigkeit zu trennen ist. Letztere ist klar, farblos und völlig neutral. Nach diesem zweiten Stadium der Zersetzung hat das Vermögen des Erythrozym, das Rubian zu zersetzen, bedeutend an Intensität verloren. Während der ersten Periode der Zersetzung, wenn es anscheinend noch keine Veränderung erlitt, ist seine Gährung erregende Kraft höchst energisch; in der zweiten Periode erlangt es die Fähigkeit, Zucker zu zersetzen. Wird Erythrozym zu einer Lösung von Rohrzucker gesetzt und die Mischung eine beträchtliche Zeit stehen gelassen, bis Gas zu entweichen beginnt, so nimmt die Flüssigkeit allmählich eine entschieden saure Reaction an. Das grosse Interesse, das sich an Körper dieser Classe knüpft, veranlasste mich, die Einwirkung dieses Ferments auf Zucker genauer zu prüfen, und ich theile die Resultate, die ich erhalten habe, in Folgendem mit.

Will man mittelst des Ferments Zucker zersetzen, so hat man nicht nöthig, dasselbe, wie ich früher angegeben habe, durch Fällen mittelst Alkohol darzustellen; auch ist eine vollständige Reinheit desselben nicht erforderlich. Folgende Methode liefert ein zu dem vorliegenden Zweck vollkommen gereinigtes Produkt. Eine Quantität Krapp (ich wendete französischen an) wird auf ein Calicoseihetuch gebracht und mit Wasser von 38° C. übergossen; auf je 1 Pfund Krapp sind etwa 4 Quart Wasser anzuwenden. Zu der dunkel röthlich-braunen Flüssigkeit wird eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure gesetzt. Dadurch entsteht ein brauner flockiger Niederschlag, den man absetzen lässt und, nachdem die Flüssigkeit abgegossen ist, mit

Wasser auswäscht, bis die überschüssige Säure entfernt ist. Darauf sammelt man ihn auf einem Calicofilter, auf welchem, nachdem das Wasser abgelaufen ist, eine braune, dicke, breiartige Masse zurückbleibt. Diese enthält ausser dem Erythrozym geringe Mengen von Pektinsäure, Farbstoff etc. Doch üben diese Verunreinigungen keinen wesentlichen Einfluss auf den Gährungsprocess. Das so erhaltene Erythrozym unterscheidet sich von dem durch Alkohol gefällten dadurch, dass es weder Kalk noch eine andere Base enthält, da diese letzteren von der zur Fällung dienenden Säure entfernt sind. Immer fügte ich zu den in Gährung zu bringenden Flüssigkeiten etwas Kalkwasser, da ich fand, dass die Gährung dadurch begünstigt wurde.

Der grösste Theil meiner Versuche wurde mit Rohrzucker angestellt; doch habe ich auch Trauben- und Milchzucker demselben Zersetzungsprocess unterworfen. Bei Anwendung von Rohrzucker verfuhr ich in folgender Weise. Der Zucker wurde in Wasser gelöst und zu der Lösung setzte ich auf je ein Pfund Zucker vier Quart von dem auf die angegebene Weise bereiteten braunen Brei und eine hinreichende Menge Kalkwasser, um die braune Farbe des Ferments in dunkel Purpur zu verwandeln, und eine schwach alkalische Reaction hervorzubringen. Das Ganze wurde gut gemischt und sich selbst überlassen. Die Gefässe, in welchen ich die Operation einleitete, waren grosse, steinerne Krüge. Im warmen Sommer begann die Gährung in der Regel schon am folgenden Tage, vorausgesetzt, dass die Menge des angewendeten Materials nicht zu gering war. Es trat eine reichliche Gasentwicklung ein, welche mehrere Tage fortdauerte. Die aufsteigenden Gasblasen bildeten mit den mit in die Höhe gerissenen Theilchen des Ferments auf der Oberfläche der Flüssigkeit einen dicken Schaum, ähnlich dem auf der Oberfläche des gährenden Biers stehenden Gisch. Der Gasentwicklung nach schien die Einwirkuug nicht ganz so energisch zu sein, wie die der gewöhnlichen Hefe auf Zucker.

Während dieses Stadiums der Gährung wurde nahe an der Oberfläche der Flüssigkeit ein schwach weiniger

Geruch wahrgenommen. Nach wenig Tagen begann die Flüssigkeit eine entschieden saure Reaction anzunehmen, welche zunächst dadurch angezeigt wurde, dass sich die Farbe des Ferments aus Purpur in Braun umwandelte. Sehr bald wurde Lakmuspapier von der Flüssigkeit stark geröthet. Nach einiger Zeit hörte die Gasentwicklung auf, die Fermenttheilchen setzten sich zu Boden, und die darüber stehende gelbliche Flüssigkeit klärte sich. Letztere schien beim Stehen an der Luft eine immer stärkere saure Reaction anzunehmen, und nach einigen Wochen besass sie einen stark sauren Geschmack und Geruch, ähnlich dem des sauren Biers. Ich habe die Mischung in der Regel mehrere Monate stehen lassen, gewöhnlich vom Sommer zum Winter, weil ich glaubte, dass langes Stehen die Bildung von einem der sauren Produkte begünstigte, dessen Eigenschaften ich gegenwärtig beschreiben will. Demungeachtet bildete sich während dieses Zeitraums wenig oder kein Schimmel auf der Flüssigkeit; diese verbreitete keinen entschieden fauligen Geruch, auch schien sie Insekten nicht besonders anzuziehen oder Würmer oder Larven zu erzeugen, wenigstens nicht solche, welche dem blossen Auge sichtbar waren.

Die Produkte dieses Gährungsprocesses waren von dreierlei Art: gasförmig, flüssig und fest; ich werde dieselben in der angeführten Ordnung beschreiben. Um die gasförmigen Produkte zu untersuchen, wurden zwei Pfund Rohrzucker in Wasser gelöst und die gewöhnlichen Mengen Ferment und Kalkwasser zugesetzt. Nach zwei Tagen war die Mischung in lebhafter Gährung. Ein Theil derselben wurde in eine geräumige Flasche gebracht, jedoch so, dass in dieser noch ein geringer Raum blieb, welcher mit Oel angefüllt wurde, um dem Schäumen vorzubeugen. Das Gas konnte durch eine gebogene Röhre, welche durch den Kork geführt war, entweichen. Um alle Luft, welche in dem Apparat noch enthalten sein konnte, auszutreiben, liess ich die Gasentwicklung einen ganzen Tag vor sich gehen, bevor ich das Gas zur Prüfung sammelte. Darauf wurden sechs Cubik-Zoll in einer graduirten Röhre über Quecksilber aufgefangen. In die Röhre wurde kaustisches

Natron gebracht, um die Kohlensäure absorbiren zu lassen. Das rückständige Gas bestand fast ganz aus Wasserstoff. Die Menge desselben wurde mittelst Sauerstoff und Platinschwamm bestimmt. Nach den nöthigen Correctionen bezüglich der Temperatur und des Luftdrucks ergab sich, dass die sechs Cubik-Zoll des Gasgemisches 4,90 Kohlensäure, 0,96 Wasserstoff und 0,14 atmosphärischer Luft oder Stickstoff enthielten. Den folgenden Tag fing ich 5,16 Cubik-Zoll Gas auf und fand in denselben 4,41 Kohlensäure uud 0,75 Wasserstoff. Drei Tage später wurden 5,77 C.-Z. Gas gesammelt, welche aus 4,86 Kohlensäure, 0,76 Wasserstoff und 0,15 atmosphärischer Luft oder Stickstoff bestanden. Nach diesen drei Bestimmungen war das Verhältniss des Wasserstoffs zur Kohlensäure 1 : 5,10, 1 : 5,88 und 1 : 6,39. Es scheint demnach, dass, während die Gährung fortschreitet, die Menge der Kohlensäure im Verhältniss zum Wasserstoff zunimmt.

Die flüssigen Gährungsprodukte wurden in folgender Weise untersucht: Eine Lösung von 4 Pfund Rohrzucker wurde mit 19 Quart des braunen Breies vermischt, welcher zuvor mit der gewöhnlichen Menge Kalkwasser versetzt war. Die Mischung liess ich ungefähr 14 Tage gähren, während welcher Zeit viel Gas entwich. Die Flüssigkeit, welche stark sauer geworden war, wurde durch Calico filtrirt; sie betrug darnach 36 Quart. Diese wurden in ein Destillirgefäss gebracht und destillirt, bis 8 Quart übergegangen waren. Bei einer zweiten Destillation erhielt ich 2 Quart und bei einer dritten 12 Unzen Flüssigkeit, welche entzündbar war, alkoholisch roch und schmeckte, nicht sauer reagirte und ein spec. Gew. von 0,973 besass. Nimmt man, was ohne viel Zweifel geschehen kann, an, dass sie nur aus Alkohol und Wasser bestand, so enthielten die 12 Unzen ihrem spec. Gew. nach 1072½ Grn. absoluten Alkohol. Das Einzige, wodurch sie sich von auf andere Weise dargestelltem Weingeist unterschied, war, dass sie mit dünnen, weissen, flimmernden Schuppen angefüllt zu sein schien, welche ihr beim Schütteln einen seidenartigen Schimmer ertheilten. Beim Filtriren blieben diese Schuppen auf dem Filter, doch war ihre Menge so

gering, dass sie vom Papier nicht wieder getrennt werden konnten.

Die nach der zweiten Destillation in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wurde zu dem bei der dritten Destillation bleibenden Rückstande gefügt und mit überschüssigem kohlensauren Natron bis auf ein geringes Volumen eingedampft, darauf die Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das Destillat war farblos, schmeckte aber und reagirte stark sauer. Es wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und gab beim Verdunsten eine weisse, etwas ins Bräunliche spielende Krystallmasse. Dieselbe verbreitete beim Behandeln mit kochender verdünnter Schwefelsäure einen stechenden, dem der Essigsäure und Ameisensäure ähnlichen Geruch. Die wässrige Lösung der Masse verhielt sich ähnlich wie die des ameisensauren Natrons. Sie gab z. B. mit salpetersaurem Silber einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der beim Stehen bald, beim Kochen aber augenblicklich schwarz wurde; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gab sie einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der beim Stehen allmählich zu metallischem Quecksilber reducirt wurde, und mit Quecksilberchlorid versetzt und gekocht setzte sie eine reichliche Menge weisser, krystallinischer Schuppen (Calomel) ab. Wurde aber die Lösung mit essigsaurem Blei versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so blieben keine Krystalle von ameisensaurem Blei ungelöst. Ich schloss daraus, dass das Salz zum grössten Theil aus essigsaurem Natron bestand, und dass die Reactionen der Essigsäure nur durch einige Verunreinigungen verdunkelt wurden. Ob die so erhaltene Essigsäure ein Produkt der directen Einwirkung des Ferments auf den Zucker ist, oder ob sie indirect durch Oxydation des vorher gebildeten Alkohols entstanden ist, bleibt unentschieden. Ein grosser Theil der Säure, welche in der gegohrenen Flüssigkeit nach längerem Stehen in so grosser Menge gefunden wird, dass sie der Flüssigkeit einen stark sauren Geruch und Geschmack ertheilt, ist jedenfalls auf die letztere Weise gebildet.

Das letzte zu erwähnende Produkt dieses Gährungs-

processes ist fest; es ist das interessanteste von allen, wird aber leider nur in sehr geringer Menge erhalten. Um eine merkliche Quantität desselben zu gewinnen, müssen mehrere Pfund Zucker angewendet werden. Die Zuckerlösung wird mit Ferment und Kalkwasser in dem angegebenen Verhältniss vermischt, die Mischung lässt man gähren, und, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, wenigstens mehrere Wochen stehen. Man filtrirt darauf durch Calico und wäscht das anscheinend unverändert zurückbleibende Ferment mit Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Die Flüssigkeit wird durch Kalkwasser alkalisch gemacht und abermals filtrirt, um einige durch den Kalk niedergeschlagene Flocken abzuscheiden. Darauf wird Bleizucker zugesetzt, welcher einen schmutzig röthlich-weissen Niederschlag hervorbringt. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte saure Flüssigkeit ist in der Regel durch suspendirtes Schwefelblei dunkelbraun oder schwarz gefärbt. Während des Eindampfens setzt sich dieses jedoch ab, und nach abermaligem Filtriren erhält man eine klare, aber immer noch braun gefärbte Flüssigkeit. Nach dem Verdampfen bis fast zur Syrupsdicke wird Kalkmilch zugesetzt und die Mischung gekocht. Der Kalk scheidet eine Quantität Phosphorsäure ab, welche wahrscheinlich von unzersetzten Phosphaten in dem Ferment herrührt, und zugleich einen grossen Theil der braunfärbenden Substanz. In die filtrirte Flüssigkeit, welche eine viel lichtere Farbe angenommen hat, leite ich einen Strom Kohlensäuregas, bis der überschüssige Kalk vollständig neutralisirt ist, und verdampfe darauf bis fast zur Trockne. Der während des Verdunstens sich abscheidende kohlensaure Kalk wird abfiltrirt und die Flüssigkeit nach Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure verdampft, bis sie einen dicken, dunkelbraunen Syrup bildet. In diesem Syrup bildet sich nach dem Erkalten und Stehen eine Krystallmasse. Diese Krystalle werden zwischen Löschpapier gepresst, bis die ganze, Chlorcalcium und andere Verunreinigungen enthaltende Mutterlauge absorbirt ist.

Die zurückgebliebene Krystallmasse, welche eine hellbraune Farbe hat, wird mit kochendem Alkohol behandelt, wobei etwas schwefelsaurer Kalk ungelöst bleibt. Der Alkohol wird nach dem Filtriren abgedampft, der Rückstand wieder in kochendem Wasser gelöst und die Lösung durch Thierkohle entfärbt. Bei abermaligem Verdampfen erhält man nun eine farblose krystallinische Masse, welche theils aus Nadeln und Plättchen, theils aus krystallinischen Krusten besteht. Dieselbe besitzt sehr deutlich saure Eigenschaften. Sie schmeckt anfangs stark sauer, hat aber einen widerlichen, etwas metallischen Nachgeschmack. Ihre Lösung röthet stark Lakmuspapier. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt sie, brennt mit blasser Flamme und lässt einen geringen kohligen Rückstand. In einer Glasröhre erhitzt schmilzt sie und krystallisirt beim Erkalten wieder. Bei weiterem Erhitzen verflüchtigt sie sich unter Verbreitung von erstickenden Dämpfen, welche stark zum Husten reizen. Die Dämpfe condensiren sich in dem kälteren Theile der Röhre theils in Form von Nadeln, theils als weisse, strahlig-krystallinische Masse. Dabei bleibt ein sehr geringer kohliger Rückstand, der wahrscheinlich von Verunreinigungen herrührt, so dass die Säure als vollständig flüchtig betrachtet werden kann. Die wässrige Lösung der Säure giebt folgende Reactionen. Fügt man Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction hinzu, so entsteht kein Niederschlag. Beim Kochen scheiden sich einige Flocken aus.

Die filtrirte Lösung giebt beim Verdampfen eine Krystallmasse, welche sich in kochendem Wasser zum grössten Theil wieder löst und nur eine geringe Menge kohlensauren Kalk ungelöst zurücklässt. Die filtrirte Flüssigkeit verhält sich gegen Reagenspapier neutral und giebt bei abermaligem Verdunsten eine Menge langer, weisser Nadeln, die ohne Zweifel das Kalksalz sind. Der Geschmack derselben ist widrig. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schwärzen sie sich und geben Dämpfe, aber kein krystallinisches Sublimat; der Rückstand löst sich in Säuren unter Aufbrausen und hinterlässt nur etwas Kohle. Barytwasser bringt in der wässrigen Lösung der Säure

sogleich einen weissen flockigen Niederschlag hervor, der sich in Salzsäure löst und beim Neutralisiren derselben durch Ammoniak wieder ausgeschieden wird. Eisenchlorid schlägt die wässrige Lösung der Säure nicht nieder, aber in der Lösung des Kalksalzes bringt es einen reichlichen hellbraunen Niederschlag hervor. Essigsaures Blei verursacht sogleich die Bildung eines geringen flockigen Niederschlags. Filtrirt man die Flüssigkeit ab und lässt sie einen oder zwei Tage stehen, so bilden sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes eine Menge glänzender, gutausgebildeter Krystalle von rhomboëdrischer Form. Beim Eindampfen der Flüssigkeit erhält man keine Krystalle mehr, sondern nur einen Syrup von essigsaurem Blei. Salpetersaures Silberoxyd fällt die wässrige Lösung der Säure nicht, wohl aber entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein reichlicher weisser Niederschlag, der beim Stehen etwas krystallinisch wird; er löst sich in Salpetersäure und Ammoniak. Essigsaures Kupfer giebt fast sogleich einen blauen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Stehen vermehrt. Er ist unlöslich in kochendem Wasser, aber löslich in Essigsäure. Diese Reactionen stimmen aufs Genaueste mit denen der Bernsteinsäure überein, wovon ich mich durch directen Vergleich dieser Säure mit auf gewöhnliche Weise dargestellter Bernsteinsäure überzeugte.

Die Analysen der Säure und des Silbersalzes liessen keinen Zweifel mehr an der vollständigen Identität dieser Säure mit Bernsteinsäure.

0,2795 Grm. der bei 100° C. getrockneten krystallisirten Säure gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,4175 Grm. Kohlensäure unn 0,1480 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,73	40,67
Wasserstoff	5,88	5,08
Sauerstoff	53,39	54,25
	100,00	100,00

woraus sich die Formel $C_4H_3O_4$ ergiebt.

Zur Bereitung des Silbersalzes wurde die Säure in Wasser gelöst, mit salpetersaurem Silber versetzt und durch Ammoniak neutralisirt. Der weisse, körnige Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in der Leere getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht abnahm; darauf analysirt.

0,6275 Grm. des Salzes gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,3400 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.

0,2850 Grm. gaben 0,2410 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen führen zu der Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	14,77	14,46
Wasserstoff	1,57	1,20
Sauerstoff	15,29	14,46
Silberoxyd	68,37	69,88
	100,00	100,00

entsprechend der Formel $C_4H_2O_3 + AgO$.

Beide Analysen zeigen einen Ueberschuss an Kohlenstoff und einen noch grösseren an Wasserstoff, während der Gehalt an Silberoxyd zu gering gefunden wurde. Doch sind solche Differenzen fast unvermeidlich bei Substanzen, die nur in so geringer Menge erhalten werden, und die sich mithin nie vollkommen reinigen lassen*). Wäre das Atomgewicht der so erhaltenen Säure viel höher, so könnte man an der Zusammensetzung derselben und an der Identität mit Bernsteinsäure zweifeln. Da jedoch die Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Zusammensetzung für keinen der Bestandtheile weder der Säure noch des Silbersalzes mehr beträgt, als ein halbes Aequivalent**),

*) Um die zu den beiden Analysen verwendete Säure zu gewinnen, musste ich 26 Pfund Zucker gähren lassen. Die Darstellung der hierzu erforderlichen Menge Ferment (gegen 100 Quart) erfordert nicht wenig Zeit und Arbeit.

**) Zufolge der oben angeführten Analyse verhalten sich die Mengen von C, H und O zu einander wie 24 : 3,4 : 31,4, oder in Aequivalenten ausgedrückt wie 4C : 3,4H : 3,9 O. Die Mengen der verschiedenen im Silbersalze enthaltenen Bestandtheile verhalten sich zu einander wie 24 : 2,5 : 24,8 : 111, oder in Aequivalenten ausgedrückt wie 4C : 2,5H : 3,1O : 0,95AgO.

und da die Reactionen der Säure so vollständig mit denen der Bernsteinsäure übereinstimmen, so scheint mir ein Zweifel unmöglich.

Ausser dieser Säure habe ich bei diesem Gährungsprocess kein festes Zersetzungsprodukt entdecken können. In die vom bernsteinsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit leitete ich Schwefelwasserstoffgas, bis alles Blei entfernt war, filtrirte und verdampfte. Es blieb ein süsser brauner Syrup, welcher anscheinend aus unzersetztem Zucker bestand. Derselbe zeigte jedoch auch nach längerem Stehen keine Spur von Krystallisation. Ein Theil dieses Syrups wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit essigsaurem Zink versetzt und verdampft; es bildeten sich keine Krystalle und der Rückstand löste sich vollständig in Alkohol, woraus sich die Abwesenheit der Milchsäure ergab.

Die Produkte dieses Zersetzungsprocesses sind also folgende: Kohlensäure, Wasserstoff, Alkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure. Das letztgenannte Produkt ist offenbar das merkwürdigste; ihre Bildung ist zwar schon bei anderen Gährungsprocessen beobachtet worden, ist jedoch äusserst selten.

Lässt man Traubenzucker oder Milchzucker eben so wie den Rohrzucker mit Erythrozym und Kalkwasser gähren, so bildet sich ebenfalls Bernsteinsäure; und in der That erhielt ich aus Milchzucker bei einem Versuch über drei Mal so viel von dieser Säure, als eine gleiche Menge Rohrzucker unter den günstigsten Umständen gab. Aus 1 Pfd. Rohrzucker erhielt ich nie mehr als $3^1/_2$ Grains Säure. $^1/_2$ Pfd. Milchzucker gab mir jedoch ein Mal fast 6 Grains. Allein die Mengen, die ich unter anscheinend gleichen Umständen erhielt, variirten bedeutend. Einige Male gaben reichliche Quantitäten von Rohrzucker nur Spuren von Säure, während geringere Mengen sehr viel lieferten. Die Säure scheint vorzüglich in den letzten Stadien der Gährung gebildet zu werden, wenigstens fand ich, dass ihre Menge grösser war, wenn die gährende Flüssigkeit mehrere Wochen oder Monate gestanden hatte, als während der ersten Periode der Gährung, wenn die Gasentwickelung am lebhaftesten war. Ob der Zutritt der

atmosphärischen Luft zur Bildung der Säure nothwendig ist, oder ob er diese befördert, kann ich nicht mit Bestimmtheit sagen. Die Erscheinungen, welche die Gährung des Trauben- und Milchzuckers begleiten, sind dieselben, als diejenigen, welche bei Anwendung des Rohrzuckers eintreten.

Um ganz sicher zu sein, dass die Bildung der Bernsteinsäure und der übrigen Produkte von der Einwirkung des Ferments auf Zucker und nicht etwa von der Zersetzung des Ferments selbst herrühre, habe ich wiederholt Mischungen von Ferment und Kalkwasser ohne Zusatz von Zucker an einem warmen Orte und unter denselben Umständen stehen lassen, unter welchen die Gährung erfolgte. In diesem Falle entwich jedoch wenig oder kein Gas, die Flüssigkeit wurde nicht sauer, das Ferment blieb purpurroth und sank auf den Boden des Gefässes. Nachdem das Gemisch mehrere Wochen gestanden hatte, wurde filtrirt, das Filtrat gab mit Bleizucker einen röthlichweissen Niederschlag, der hauptsächlich aus kohlensaurem Blei zu bestehen schien, da sich eine geringe Menge desselben in Salpetersäure unter Aufbrausen löste. Dieser Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit genau eben so behandelt, wie die im obigen Versuch bei Zersetzung des bernsteinsauren Bleis erhaltene. Ich erhielt einen Syrup, welcher beim Erhitzen in einer Röhre keine Spur eines krystallinischen Sublimats gab. Die Bildung der Bernsteinsäure rührt also eben so wie die des Alkohols und der Gase von einer durch die Einwirkung des Ferments bewirkten Zersetzung des Zuckers her.

Da Krapp selbst eine beträchtliche Menge fertiggebildeten Zuckers enthält, und ausserdem eine Quantität durch die Zersetzung des Rubians gebildet wird, so war leicht zu vermuthen, dass wässrige Krappauszüge Bernsteinsäure enthalten würden. Um zu prüfen, ob dies der Fall sei, nahm ich etwas von dem braunen Syrup, den ich erhielt, indem ich französischen Krapp mit kochendem Wasser auszog, den Farbstoff etc. mit Oxalsäure fällte, die überschüssige Säure mit kohlensaurem Kalk sättigte und die

filtrirte Flüssigkeit eindampfte, welche mehrere Jahre in Form eines Syrups gestanden hatte. Eine Quantität dieses Syrups wurde mit Wasser gemischt und mit essigsaurem Blei versetzt, welches einen dunkelbraunen Niederschlag hervorbrachte. Derselbe wurde genau so wie der durch Bleizucker aus den mit Erythrozym gährenden Zuckerlösungen gefällte behandelt und gab eine geringe Menge einer weissen krystallisirbaren Säure, die sich beim Erhitzen in einer Glasröhre vollständig verflüchtigte und ein schön krystallinisches Sublimat gab, welches dem durch Bernsteinsäure erhaltenen vollkommen glich. Es ist sehr wahrscheinlich, dass Bernsteinsäure entweder als solche im Krapp enthalten ist, oder während oder nach dem Extractionsprocess durch Einwirkung des Ferments auf den im Auszug enthaltenen Zucker gebildet wird.

Vor einigen Jahren waren die einzigen bekannten Quellen der Bernsteinsäure der Bernstein, der Terpenthin und einige Species von Braunkohle und Retinasphalt. Neuerdings ist sie in mehreren Pflanzen z. B. *Lactuca sativa* und *virosa**) in *Artemisia Absinthium***) und in dem flüssigen Inhalte der Echinococcen-Bälge nachgewiesen worden.***)

Sie ist ferner künstlich dargestellt worden durch Einwirkung von Salpetersäure auf mehrere Fettarten und Fettsäuren, wie Talg, Wachs, Wallrath, Stearinsäure und Margarinsäure †) und die Entstehung derselben bei der Gährung des Asparagins, der Aepfelsäure und ihrer Verbindungen ist eine der interessantesten Erscheinungen der organischen Chemie. So viel ich weiss ist ihre directe Bildung aus Zucker bisher noch nicht beobachtet worden, und ich betrachte diese als das wichtigste Resultat dieser Untersuchung. Sollte die Gegenwart dieser Säure in irgend einem Theile des vegetabilischen oder animalischen Organismus

---

*) Köhnke, Brandes Archiv 2 Ser. XXXIX, 153.

**) Zwenger, Ann. der Pharm. XLVIII, 122.

***) Heintz, Poggendorff's Ann. LXXX, 114.

†) Bromeis, Sthamer, Radcliffe, Ronald's Ann. der Pharm. XXXV, 90, XLIII, 340, 349, 356.

entdeckt werden, so würde ihr Ursprung nicht zweifelhaft sein, da wir nun wissen, dass sie ein Zersetzungsprodukt des Zuckers ist.*)

Ich will schliesslich versuchen, einige Bemerkungen über die allgemeine Natur des beschriebenen Gährungsprocesses und seine Beziehung zu andern Processen von derselben Art, die uns bereits bekannt, auszusprechen.

Die sehr interessante, eigenthümliche Classe von Körpern, welche man Fermente nennt, umfasst Verbindungen, die alle sehr complicirt sind, und die zugleich weder im Ansehen, noch hinsichtlich der Form oder der allgemeinen Eigenschaften etwas besonders Charakteristisches erkennen lassen. Es sind vorzüglich die Einwirkung derselben auf andere Körper, die verschiedene Art der Zersetzung, welche sie in letzteren hervorbringen, und die Natur der dabei gebildeten Produkte, welche uns in den Stand setzen, sie von einander zu unterscheiden, und in verschiedene Classen zu theilen. Die Wirkungen der Fermente sind

---

*) Die einzige Andeutung, welche ich darüber finden kann, dass die Bildung der Bernsteinsäure schon früher beobachtet worden sei, ist eine Angabe von Beissenhirtz (Berl. Jahrb. der Pharm. a. 1818, p. 158), welcher eine Mischung von Honig, Brod, *Siliqua dulcis* (die Frucht von *Ceratonia siliqua*), Essig, Weingeist und Wasser gähren liess, die Säure mit Kalk neutralisirte, und die Lösung des Kalksalzes mit Manganoxyd und Schwefelsäure destillirte; er erhielt anfangs ein Destillat von Essigsäure und später ein Sublimat von Bernsteinsäure. Hier gab die *Siliqua dulcis* wahrscheinlich nur das Ferment, da John in derselben keine fertig gebildete Bernsteinsäure entdecken konnte, und der Honig den Zucker, auf welchen jenes wirkte. Plümacher wiederholte den Versuch, aber ohne Erfolg. Piria entdeckte, dass Asparagin während des Keimens der Samen mehrerer Leguminosen, wie Erbsen, Bohnen und Wicken gebildet wird, und dass das Asparagin bei der Gährung Bernsteinsäure giebt. Dessaignes konnte nicht nachweisen, welcher Körper in den Samen die Bildung des Asparagins veranlasste, doch fand er, dass Erbsenmehl beim Gähren mit Casein beträchtliche Mengen Bernsteinsäure giebt. Es scheint nun einleuchtend, dass diese Säure direkt durch die Stärke des Erbsenmehls gebildet worden ist, doch ist es auch nicht unmöglich (und es wäre sehr interessant, wenn man nachwiese, dass dies hier der Fall ist), dass sich letztere zunächst in Asparagin und dieses in die Säure umwandelt.

nun von zweierlei Art; sie sind entweder allgemeine oder specifische. Die allgemeinen Wirkungen sind diejenigen, welche von allen Fermenten ohne Unterschied oder von mehreren Classen derselben herbeigeführt werden. Die specifischen Wirkungen sind solche, welche nur den einzelnen Fermenten eigenthümlich sind. Die allgemeinen Wirkungen sind wieder von verschiedener Art; einige nämlich treten in den ersten Stadien der Gährung ein, andere, wenn der Process weiter vorgeschritten ist, und wieder andere, wenn der Process seinem Ende naht. Diese verschiedenen Wirkungen entsprechen den verschiedenen Stadien der Zersetzung in dem Ferment selbst. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich behaupte, dass es nur zwei wohlbekannte Beispiele von specifischen Wirkungen der Fermente giebt. Die eine ist die Zersetzung des Amygdalins (und Salicins?) mittelst Emulsin, die andere die Zersetzung des Rubians durch Erythrozym. Ausser dem Emulsin bringt kein bekanntes Ferment irgend eine Wirkung auf Amgydalin hervor*), und keins der gewöhnlichen Fermente wie Hefe oder Casein, Albumin, Leim oder auch Emulsin sind im Stande bei der Zersetzung des Rubians die Stelle des Erythrozym zu vertreten**). Diese specifischen Wirkungen des Emulsin und Erythrozym sind für diese Körper charakteristischer als irgend eine andere Eigenschaft, und gestatten sie unter einander und von andern Fermenten genauer zu unterscheiden als eine auch noch so grosse Verschiedenheit in der Zusammensetzung. Andrerseits ist die Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure eine Wirkung, welche alle bekannten

*) Ich habe Amygdalin und Erythrozym und ebenso Amygdalin und Krapp selbst mit Wasser bis zur Teigconsistenz gemischt und die Mischung einige Tage an einem warmen Orte stehen lassen, ohne ein Anzeichen von der Zersetzung des Amygdalins zu beobachten, während eine Mischung von Amygdalin, Emulsin und Wasser unter denselben Umständen den eigenthümlichen Geruch nach Bittermandelöl in sehr kurzer Zeit giebt.

**) Emulsin ist zwar nicht ohne alle Wirkung auf Rubian, allein die Menge des letzteren, welche es selbst in sehr langer Zeit zu zersetzen vermag, ist äusserst gering.

'ermente herbeiführen. Alle sogenannten Proteinverbin-
.ungen wie Albumin, Casein, thierische Membran etc. er-
ıngen, wenn sie in Zersetzung übergehen, die Eigen-
chaften der Fermente. Unter übrigens gleichen Umstän-
len sind die Zersetzungsprocesse, welche diese Verbin-
lungen, wenn sie als Fermente wirken, in anderen
Körpern hervorbringen, immer genau dieselben. Die Art
der Zersetzung wechselt nur entsprechend den besonderen
Perioden der Zersetzung des Ferments selbst. Während
der ersten Periode verwandeln sie Stärke in Zucker, während der zweiten Zucker in Alkohol und Kohlensäure,
Galle in Cholalsäure, Taurin und andere Produkte, und
Tannin in Gallussäure; in der dritten Periode bewirken sie
die Umwandlung des Zuckers in Milchsäure, der Milchsäure
in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff. Alle diese
verschiedenen Wirkungen können durch Emulsin herbeigeführt werden, vorausgesetzt, dass sich dasselbe in demjenigen Stadium der Zersetzung befindet, welches für die
entsprechende Produktion geeignet ist. Die geistige Gährung des Zuckers wird, wie ich gezeigt habe, auch durch
Erythrozym veranlasst*).

Allein es bleibt noch ungewiss (und dies ist ein Punkt
von grossem Interesse), ob die Bildung der Bernsteinsäure
aus Zucker eine specifische Wirkung des Erythrozyms
allein ist, oder ob sie durch letzteres in Gemeinschaft mit
andern Fermenten, wie Hefe und Emulsin herbeigeführt
wird. Ich kann dies nicht mit Gewissheit entscheiden,
sondern muss mich mit einigen allgemeinen Betrachtungen
begnügen, welche zu dem Schlusse führen, dass es nicht
unwahrscheinlich ist, dass andere Fermente unter gewissen
Umständen im Stande sind, diese Säure aus Zucker zu
bilden.

Die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure und ebenso die des Zuckers in Buttersäure, Kohlen-

---

*) Es ist möglich, dass sich unter den Produkten der Einwirkung von Erythrozym auf Zucker auch Buttersäure findet; doch ist es nicht wahrscheinlich, da ich unter diesen Produkten keine Milchsäure entdecken konnte, welche das intermediäre Glied zwischen Zucker und Buttersäure bildet.

säure und Wasserstoff sind genau erkannte Processe. Im ersten Falle spaltet sich ein Aequivalent Zucker in 2 Aequivalente Alkohol und 4 Aequivalente Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}} = 2\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + 4CO_2.$$

Im zweiten Falle spaltet sich ein Aequivalent Zucker in ein Aequivalent Buttersäure, 4 Aequivalent Kohlensäure und 4 Aequivalent Wasserstoff*).

$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}} = \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure.}} + 4CO_2 + 4H.$$

Es ist jedoch schwer mit Bestimmtheit anzugeben, in welcher Weise die Bernsteinsäure aus Zucker entsteht, weil bei der Gährung des letztern mit Erythrozym offenbar zwei Processe neben einander hergehen, nämlich die Bildung des Alkohols und die der Bernsteinsäure, und es ist zweifelhaft, ob alle Kohlensäure, welche entweicht, nur von einem Process herrührt, und ob alle Essigsäure, welche gebildet wird, durch Oxydation des Alkohols entsteht, oder ob ein Theil derselben direct aus der Zersetzung des Zuckers hervorgeht.

Dass die Wasserstoffentwicklung bei diesem Process in einem Verhältniss zur Bildung der Bernsteinsäure steht, scheint unzweifelhaft, doch wage ich nicht zu behaupten, dass die ganze Menge dieses Gases, welche entweicht, von dem Zersetzungsprocess herrührt, durch welchen die Bernsteinsäure gebildet wird. Von den möglichen Zersetzungsweisen, durch welche diese Säure aus Zucker gebildet werden kann, will ich einige anführen. Dieselben werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

Bernsteinsäure.

$$C_{12}H_{12}O_{12} = 3C_4H_3O_4 + 3H.$$

$$C_{12}H_{12}O_{12} + 8HO = C_4H_3O_4 + 8CO_2 + 17H.$$

Essigsäure.

$$C_{12}H_{12}O_{12} = C_4H_3O_4 + 2C_4H_4O_4 + H.$$

$$C_{12}H_{12}O_2 = 2C_4H_3O_4 + C_4H_4O_4 + 2H.$$

$$C_{12}H_{12}O_2 + 2HO = 2C_4H_3O_4 + {}^1/_2C_4H_4O_4 + 2CO_2 + 6H.$$

*) Ich lasse unbeachtet, dass sich Zucker, bevor er in der angeführten Weise zersetzt wird, in Milchsäure verwandelt; doch ist dieser Umstand ohne Einfluss auf das Resultat, da Zucker und Milchsäure gleiche procentische Zusammensetzung haben.

Von diesen verschiedenen Zersetzungsweisen betrachte ich die letzte als die wahrscheinlichste. Jedenfalls ziehe ich gegenwärtig vor, sie als die richtige anzusehen, weil sie die Möglichkeit der Bildung aller Zersetzungsprodukte mit Ausnahme des Alkohols, aus einem Aequivalent Zucker erkennen lässt. Sie entspricht der Zersetzungsweise, zufolge deren sich, wie Liebig annimmt, die Aepfelsäure in Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure spaltet. Dies vorausgesetzt, ergeben sich folgende Beziehungen zwischen den Produkten, welche bei der geistigen Gährung, der Buttersäure- und der Bernsteinsäuregährung des Zuckers gebildet werden. Bei allen diesen Processen spaltet sich ein Aequivalent Zucker in einen oder mehrere organische und in einen oder mehrere unorganische Körper. Die bei den drei Prozessen gebildeten Mengen von Kohlensäure verhalten sich zu einander wie 2 : 2 : 1, die Wasserstoffmengen wie 0 : 2 : 3. In den organischen Produkten, welche bei den drei Prozessen gebildet werden (die Elemente der Bernsteinsäure und Essigsäure im letzten Process zusammengerechnet), verhalten sich die Aequivalente von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff folgendermaassen zu einander: in den Produkten der geistigen Gährung C : H wie 2 : 3, in denen der Buttersäuregährung wie 2 : 2, in denen der Bernsteinsäuregährung wie 5 : 4, während sich die Anzahl der Sauerstoff- und Wasserstoffäquivalente verhält wie 1 : 3, 1 : 2 und 5 : 4. Geht man die Reihe durch von den Produkten der geistigen Gährung zu denen der Bernsteinsäuregährung, so findet man, dass die Zahl der Wasserstoffäquivalente in den organischen Substanzen im Vergleich zur Zahl der Kohlenstoff- und Sauerstoffäquivalente constant abnimmt, während die Menge des freiwerdenden Wasserstoffs in demselben Verhältniss wächst.

Dass die Zeit bei allen Gährungsprocessen ein wichtiges Element bildet, und dass der Grad der Schnelligkeit, mit welcher solche Processe vor sich gehen, einen beträchtlichen Einfluss auf die Natur der entstehenden Produkte übt, glaube ich durch meine Versuche über die Gährung des Rubians deutlich nachgewiesen zu haben. In

der That könnte ich weiter gehen und behaupten, dass die Verschiedenheit der Wirkung, welche dasselbe Ferment unter verschiedenen Umständen herbeiführt eine directe Folge ist von der grössern oder geringern Geschwindigkeit, mit welcher sich die Elemente desselben umsetzen und von der in Folge dessen mehr oder minder schnellen Bewegung der den Elementen in Gährung gesetzter Körper mitgetheilt wird. Die einfachsten Versuche in der organischen Chemie reichen hin, um zu beweisen, dass ein Körper, wenn er einer schnellen Zersetzung unterworfen wird, ganz andere Produkte liefert, als wenn derselbe Process langsam eingeleitet wird.

Nun unterscheidet sich die Buttersäuregährung des Zuckers von der geistigen hauptsächlich durch die Länge der Zeit, während welcher der Process vollendet wird. Die Zahlen und Verhältnisse, welche ich hier neben einander gestellt habe, scheinen zu zeigen, dass die Gährung, bei welcher der Zucker in Bernsteinsäure umgewandelt wird, durch noch grössere Langsamkeit charakterisirt ist, und dass wir, wenn wir die Einwirkung des gewöhnlichen Ferments auf Zucker hinreichend verzögern, mittelst derselben Bernsteinsäure in Zuckerlösungen vielleicht in grossen Mengen hervorbringen könnten.

XLI.
Verhalten des Palmöles beim Erhitzen.

Von

Dr. J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XII.)

Der Schmelzpunkt des Palmöles wird sehr verschieden angegeben. Ure*) nimmt dafür 47,5° C., Payen**) 27 bis

*) Ure: *Dictionary of arts, manufactures and mines. Third edition, p. 898.*
**) *Annales de Chimie et de Physique. III. Série. Tome 2, p. 53.*

29° C., Pelouze und Boudet*) 27° C. Nach Henry**) schmilzt von *Avoira elaeis* herstammendes Oel bei 29° C., nach Grassmann***) wird Palmöl bei 37,5° C. dickflüssig, fängt nach dem Schmelzen bei 34° zu gestehen an und ist erst bei 19° ganz fest. Man hegt ferner fast allgemein die Ansicht, dass altes, ranzig gewordenes Palmöl zwischen 31 und 37° C. schmelze. Die Differenzen obiger Schmelzpunkte scheinen sowohl von dem verschiedenen Alter des untersuchten Palmöles, als auch davon herzurühren, dass Oel von verschiedenen Palmenarten zur Untersuchung diente, da nicht nur die Früchte von *Avoira elaeis* (*Elaeis guianensis*), sondern auch die von *Areca oleracea*, dann *Cocos nucifera* und *Cocos butyracea* das im Handel vorkommende Palmöl liefern.

Schmelzpunkt-Bestimmungen des Palmöles nach der von mir angegebenen Methode †) ausgeführt, scheinen

---

*) *Annales de Chimie et de Physique. Ser. III. Tome 79, p. 43.*

**) Trommsdorff, Neues Journal der Pharmacie. 4. Band, 2. Stück, S. 241.

***) Buchner, Repertorium für die Pharmacie. 32 Bd. S. 55.

†) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften. Mathem.-naturw. Classe. 6. Bd., S. 587. Dieses Verfahren gebrauchte Gössmann ebenfalls zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fettsubstanzen (Liebig, Annalen, 86. Bd., S. 317), jedoch ohne bei directer Erwärmung des Apparates übereinstimmende Resultate erlangen zu können. Gössmann suchte diesem Uebelstand durch Eintauchen des Apparates in ein Wasserbad abzuhelfen. Ich benutzte gleich nach Anwendung meiner Methode zur Schmelzpunkt-Bestimmung ein weit einfacheres Mittel zum selben Zwecke, ohne es zu veröffentlichen, weil ich die Sache für gar zu unbedeutend hielt. Ich befestige nämlich zur Schmelzpunkt-Ermittelung leicht schmelzbarer Körper den Apparat an einen Träger, bringe etwa 20 bis 30 Millimeter unter demselben eine dünne Blechscheibe (sogenanntes Schutzblech, wie man es als Unterlage beim Erhitzen von Glasgefässen braucht) an, und erhitze letztere mittelst einer gewöhnlichen Weingeistlampe. Die Temperatur des Thermometers erhöht sich nur langsam nnd sehr regelmässig, man erhält constante Angaben und hat gegen Gössmann's Abänderung den Vortheil, weder durch die Strömungen des erwärmten Wassers, noch durch eine vergrösserte Parallaxe bei der Ablesung beirrt zu werden.

Zur Erzielung möglichst übereinstimmender Resultate, ist es ferner unerlässlich, die Thermometer-Kugel mit einer sehr dünnen Fett-

das eben Gesagte zu bestätigen, sie lieferten folgende Resultate in Graden Celsius ausgedrückt.

Palmöl, 1851 frisch bezogen vom Handlungshaus Fetsch in Wien, stark gelbroth gefärbt:

I. Ist sehr weich bei 28,7°, schmilzt bei 35,1°.
II. „ „ „ „ „ „ „ 35,1°.
III. „ „ „ „ „ „ „ 34,9°.

No. III wurde bei Wiederholung des Versuches mit der zu No. II bereits benutzten Fettmasse erhalten.

Palmöl durch Fr. Wilhelm in Wien ebenfalls 1851 bezogen und sogleich benutzt, mehr von orangegelber Farbe.

I. Es runden die Kanten ab bei 30,7°, schmilzt bei 34,5°.
II. „ „ „ „ „ „ 31,0°, „ „ 34,7°.
III. „ „ „ „ „ „ 30,0°, „ „ 34,4°.
IV. „ „ „ „ „ „ 30,0°, „ „ 34,7°.

No. III ist eine Wiederholung der Schmelzpunkt-Bestimmung mit derselben Masse, die zu Versuch II gebraucht ward.

Palmöl 1852 frisch vom Handlungshause Wilhelm bezogen, orangegelb gefärbt und sehr schmierig.

I. Abrunden der Kanten bei 21°, schmilzt bei 24,7°.
II. „ „ „ „ „ „ „ 24,9°.
III. „ „ „ „ „ „ „ 24,9°.

Diese leichte Schmelzbarkeit war so auffallend, dass ich mittelst Essigäther versuchte, ob das untersuchte Palmöl mit keinem anderen Fette verfälscht sei, es konnte aber keine derartige Beimischung nachgewiesen werden.

Im Laboratorium des k. k. polytechnischen Institutes über sechs Jahre aufbewahrtes Palmöl, jedoch vor Zutritt der atmosphärischen Luft mangelhaft geschützt, war in den oberen Schichten vollkommen gebleicht und von ran-

---

schichte zu überziehen, welche sie nur wie mit einem starken Hauche überdeckt. In diesem Falle kann der Schmelzpunkt sehr scharf beobachtet werden, wenn man dafür den Augenblick ansieht, in dem sich das reine Quecksilber-Spiegelbild zeigt. Einen solchen dünnen Ueberzug erhält man durch Eintauchen der Thermometer-Kugel in die geschmolzene Fettmasse, rasches Herausziehen aus derselben und Erkaltenlassen der Fettschichte.

zigem Geruche, die unteren Schichten hatten hingegen noch gelbliche Farbe und veilchenartigen Geruch.

Die oberen Schichten dieses Palmöles:

I. werden durchscheinend bei 39,5°, schmelzen bei 42,1°.
II. „ „ „ 37,7°, „ „ 42,3°.

Der untere Theil, weicher als der obere:

I. schmolz bei 36,5°.
II. „ „ 36,4°.

Palmöl, als rothes Palmöl wenigstens 10 Jahre in einer Steinbüchse aufbewahrt und also vollkommen vor Sonnenlicht geschützt, war dennoch ranzig geworden und gebleicht.

Versuch I gab den Schmelzpunkt zu 41,0°.
„ II „ „ „ „ 41,2°.

Um zu sehen, welchen Einfluss längeres Erhitzen auf den Schmelzpunkt des Palmöles ausübt, erwärmte ich das von Fetsch bezogene durch 9,5 Stunden bei einer Temperatur von 88 bis 93° in einer flachen Porzellanschale, indem zugleich zerstreutes Tageslicht Zutritt hatte. Die Farbe des Palmöles erschien nach dem Versuche bedeutend lichter, die Oberfläche der Fettmasse nach dem Erkalten körnig, das Oel roch deutlich ranzig und Schmelzversuche zeigten:

I. den Schmelzpunkt gleich 37,5°.
II. „ „ „ 37,3°.

Den nächsten Tag wurde dasselbe Palmöl unter gleichen Umständen wieder erhitzt und am Schlusse des Versuches der Schmelzpunkt gleich 37,7° gefunden, während die Bleichung weiter fortgeschritten war, und der ranzige Geruch stark hervortrat.

Palmöl zehn Minuten lang bei 100° mit kräftig wirkender Thierkohle behandelt, zeigt darnach zwar lichtere Farbe, konnte aber selbst bei noch längerer Einwirkung der Kohle nicht genügend gebleicht werden.

Ich versuchte nun Palmöl, das durch warme Filtration von allen festen, darin vertheilten Substanzen befreit war, bei Zutritt von Licht und Luft einer stärkeren Erhitzung als 100° auszusetzen. Bei 115° kam das benutzte Fett höchst wahrscheinlich durch Verdampfung einer kleinen

Menge beigemischten Wassers scheinbar ins Kochen, das bis 188° anhielt. Aber schon bei 140° begannen sich sehr saure, stechende, weisse Dämpfe zu bilden (im Geruche keine Aehnlichkeit mit dem Acrolëin zeigend), die bei 190° sehr belästigend wirken, wenn auch die Menge der in dieser Form verflüchtigten Substanz dem Gewichte nach gering ist. Bei 246° trat noch kein Kochen ein. Das Palmöl sah nun dunkelbraun aus, ein Theil davon zur schnellen Abkühlung in kaltes Wasser gegossen, zeigte keine Spnr einer gelbrothen Färbung mehr; das Palmöl war also gebleicht, wohl etwas bräunlich gefärbt, immer aber so weiss, wie das beste nach Payen's Methode gebleichte Palmöl. Es hatte die Consistenz des Schweinefettes, roch brenzlich während der eigentliche Palmölgeruch gänzlich verschwunden war und schmeckte wachsartig. Der nicht ins Wasser gegossene Theil des erhitzt gewesenen Palmöles, war nach Verlauf von zwei Stunden bei 22,5° noch flüssig und erst nach drei Stunden begann die Abscheidung eines festen Körpers, Nach 19 Stunden war etwa ein Drittheil noch flüssig, und freiwillig floss ein braunrothes Oel aus der Fettmasse ab, etwa $^1/_{25}$tel des Ganzen betragend. Nach Verlauf von 60 Stunden erstarrte selbst dieses Oel zu einer weissbraunen Masse.

Es erfolgte also unter obigen Umständen die Bleichung des Palmöles in kurzer Frist eben so vollkommen, wie dies nach Payen's Verfahren in 10 bis 12 Stunden zu geschehen pflegt.

Ich versuchte jetzt ob zum Gelingen der Bleichung wirklich, wie man allgemein glaubt, der Zutritt von Licht und Luft nöthig sei, indem ich in einem bedeckten Gefässe und im Dunkeln Palmöl bis zu 246° erhitzte und nach 10 Minuten langer Einwirkung dieser Temperatur abkühlen liess. Das Palmöl war wie vorher vollständig gebleicht. Bei so hoher Temperatur erfolgt sonach die Zerstörung des gelbrothen Farbstoffes weder durch die Einwirkung des Lichtes, noch durch Oxydation auf Kosten des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft.

Um die niederste Temperatur zu erforschen, bei der

diese schnelle Bleichung vortheilhaft geschieht, wurde Palmöl in 24 Minuten bis zu 210° erhitzt und sechs Minuten dabei erhalten; es war nach dem Erkalten zwar lichter gefärbt, aber nicht vollkommen gebleicht. Palmöl in 15 Minuten auf 215° erhitzt und 15 Minuten bei dieser Temperatur erhitzt, sieht zwar lichter aus als das vorhergehende, ist aber dennoch nicht genügend gebleicht. Palmöl 15 Minuten bei 243° erhalten erscheint vollkommen entfärbt. Endlich Palmöl in 12 Minuten bis zu 240° erhitzt und sogleich eine Probe gezogen, hat noch gelbe Farbe, nach 5 Minuten ist es farblos.

Aus obigem Versuche folgt, dass Palmöl rasch bis zu 240° C. erhitzt und wenige Minuten bei dieser Temperatur erhalten, ohne Zutritt von Licht und Luft vollständig gebleicht werden könne. Ich habe diese Bleichungsart nicht nur nur im Kleinen versucht, sondern sie wird seit drei Jahren nach meiner Angabe fabrikmässig ausgeführt. Die Erhitzung des Palmöls geschieht möglichst rasch in gusseisernen Kesseln bis zu 240°, durch 10 Minuten wird diese Temperatur eingehalten und dann ist die Bleichung vollendet. Man kann bequem 10 bis 12 Centner Palmöl in einem Kessel erhitzen, nur darf derselbe wegen der starken Ausdehnung des Palmöles durch die Wärme nicht weiter als zu zwei Drittheilen angefüllt und muss mit einem gut schliessenden Deckel zugedeckt werden, damit man von oberwähnten sauren Dämpfen nicht zu leiden hat. Das Palmöl wird beim Bleichen im Grossen reiner weiss, als im Kleinen und liefert eine sehr schöne feste, weisse Seife. Der gleich nach dem Bleichen auftretende brenzliche Geruch verliert sich nach längerem Lagern, ja es kommt wieder der ursprüngliche Veilchengeruch des Palmöles zum Vorschein. Ebenso hat die daraus bereitete Seife einen angenehmen, veilchenartigen Geruch, da der brenzliche beim Verseifen völlig verschwindet. Stark mit Pflanzentheilen verunreinigtes Palmöl schmilzt man am zweckmässigsten vor dem Bleichen bei niedriger Temperatur, lässt die Pflanzenreste absetzen und sondert sie dann ab. Die besseren Sorten Palmöl enthalten nie mehr als 0,3 bis höchstens 1,0 p. C. solcher vegetabilischer Ver-

unreinigungen. Dass diese Bleichmethode des Palmöles alle übrigen nach und nach verdrängen muss, bedarf kaum einer Erwähnung. Zweckentsprechend im Grossen ausgeführt kostet die Bleiche mit Einschluss aller nöthigen Handarbeit, Capitalsinteressen etc. nur 7 bis 9 Kreuzer C.-M. per Centner, und der Verlust am Palmöl beträgt ¼tel höchstens 1 p. C., während die in England jetzt häufig gebrauchte Bleiche mit zweifach-chromsauren Kali per Centner 54 Kreuzer bis 1 Gulden C.-M. kostet.

Wird Palmöl bei Luftzutritt bis zu 300° erhitzt, so beginnt es zu kochen, wobei jedoch starker Geruch nach Acroleïn wahrzunehmen ist. Die bei 300 bis 311° eingeleitete Destillation geht wegen der gebildeten schweren und sich leicht wieder condensirenden Dämpfe langsam von Statten; lässt man jedoch gewöhnlichen Wasserdampf in die bis zu 300° erhitzte Fettmasse einströmen, so erfolgt die Destillation sehr rasch. Beim Beginne des Kochens schäumt das Palmöl stark und steigt leicht in die Vorlage über, nach wenigen Minuten jedoch hört diess Schäumen auf und die Destillation verläuft ohne weitere Störung. Ich hatte Gelegenheit, diese Destillation mehrmals mit 30 bis 50 Pfunden Palmöl auf Einmal vorzunehmen. Ist das Fett beim Destillationspunkte mit atmosphärischer Luft in Berührung, so bildet sich neben dem überdestillirenden Gemenge von Fettsäuren, Acroleïn. Die Wirkung des letzteren auf die Thränendrüsen, die Geruchs- und Respirationswerkzeuge ist in diesem Falle wahrhaft fürchterlich; man kann sich kaum eine Vorstellung davon machen, wenn man nicht selbst darunter gelitten hat. Weder an mir noch an anderen Personen traten jedoch, nachdem der erste Krampfanfall vorüber war, weitere nachtheilige Folgen ein. Denselben Geruch nehmen unter diesen Umständen die Destillationsprodukte an und selbst durch Auskochen mit Wasser können sie nicht davon befreit werden. Sorgt man jedoch dafür, dass, wenn das Palmöl 300° erreicht hat, bereits alle atmosphärische Luft aus dem Destilir- und Kühlapparate durch Wasserdampf verdrängt ist, so zeigt sich bei der Destillation nicht der geringste Acroleïngeruch, sie erfolgt ohne weitere Belästigung für die

Arbeiter. Am Schlusse der Operation bleibt im Destillirgefässe eine dunkelbraunschwarze Flüssigkeit zurück, die nach dem Erkalten zu einer zähen und elastischen Masse erstarrt und als Beimischung zur Erzeugung ordinärer Seifen, zur Darstellung sogenannter Unterzünder (Zündsteine), von Maschienenschmiere etc. verwendet werden kann.

Aus gutem rohen, durch Umschmelzen gereinigtem Palmöle wurden durch Destillation 68 bis 74,6 p. C. Fettsäuren erhalten. Die Farbe und Consistenz des Destillates ist in den verschiedenen Zeitpunkten der Destillationsdauer nicht gleich. Im Anfange bekommt man rasch 25 bis 30 p. C. vollkommen farbloser Fettsäuren, die erstarrt, eine feste Masse bilden; später kommen die Destillationsprodukte langsamer, beim Erstarren immer schmieriger werdend und mehr ins Bräunliche gefärbt. Der brenzliche Geruch der Fettsäuren verliert sich mit der Zeit und macht einem wachsartigen Platz. Wird das farblose Destillationsprodukt längere Zeit im geschmolzenen Zustande, selbst bei niedriger Temperatur erhalten, oder mehrmals umgeschmolzen, so färbt es sich immer dunkler und verliert zugleich an Härte.

Schmelzpunkt-Bestimmungen der durch Destillation erhaltenen Fettsäuren gaben folgende Resultate:

Erster Destillations-Versuch.

Die erste Hälfte der überdestillirten Fettsäuren, schwach gelblich-weiss gefärbt, wird:

I. durchscheinend bei 40,5°, schmilzt bei 47,6°.
II. „ „ 40,0°, „ „ 47,6°.

Die zweite Hälfte des Destillates, stark bräunlich-weiss gefärbt, wird:

I. durchscheinend bei 38,5°, schmilzt bei 43,8°.
II. „ „ 38,7°, „ „ 43,9°.

Die zweite Hälfte des Destillates, nach unvollkommenem kalten Pressen, Umschmelzen mit Wasser, dem 0,25 p. C. Oxalsäure zugesetzt ist, und Klären mit Eiweiss, hat schwach bräunlich-weisse Farbe; sie wird:

I. durchscheinend bei 41,9°, schmilzt bei 49,6°.
II. „ „ 42,1°, „ „ 49,2°.

No. II ist eine blosse Wiederholung der Schmelzpunkt-Bestimmung mit der zu Versuch I dienenden Masse.

Zweiter Destillations-Versuch.

Die Destillationsprodukte wurden in fünf getrennten Partien aufgefangen. Es betrug in Procenten der Gesammtausbeute ausgedrückt die Menge der

1. Partie 21 p. C.
2. „ 28 „
3. „ 17 „
4. „ 9 „
5. „ 25 „

Die Schmelzpunkt-Bestimmungen ergaben:

Partie 1. wird durchscheinend bei 44,4°, schmilzt bei 51,4°.
„ 2. „ „ „ 39,5°, „ „ 45,8°.
„ 3. „ „ „ 39,5°, „ „ 45,4°.
„ 4. „ „ „ 39,5°, „ „ 44,4°.
„ 5. „ „ „ 37,3°, „ „ 42,8°.

Die durch Destillation erhaltenen gefärbten Fettsäuren lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht farblos darstellen. Ich fand die Schmelzpunkte mehrerer Partien solcher gereinigter Fettsäuren, vom:

1. Krystallisationsversuche zu 58,6°.
2. „ „ „ 60,4°.
3. „ „ „ 59,4°.
4. „ „ „ 59,2°.

Im Vergleiche zu den eben gegebenen Schmelzpunkt-Bestimmungen folgen jene, welche ich mit nach Masse's und Tribouillet's Verfahren (also durch Behandeln des Palmöles mit Schwefelsäure und nachherige Destillation mit überhitztem Wasserdampfe) dargestellten Fettsäuren erhielt.

Palmöldestillat, im Jahre 1851 direct aus der Fabrik zu Neuilly bei Paris bezogen, rein weiss, wird

I. durchscheinend bei 37,5°, schmilzt bei 41,6°.
II. „ „ 34,5°, „ „ 41,4°.

Palmöldestillat aus derselben Fabrik, der zweite Theil
›r überdestillirenden Fettsäuren, jedoch gepresst, blendend
eiss:

I. wird durchscheinend bei 41,5°, schmilzt bei 50,6°.
II. „ „ „ 42,5°, „ „ 49,4°.
III. „ „ „ 42,5°, „ „ 49,2°.

Die zweite und dritte Schmelzpunkt-Bestimmung sind
iederholungen der ersten, mit ein und derselben Fett-
ure-Masse.

Palmöldestillat ebenfalls von Neuilly. Krystallisirt und
iher gepresst, vom Schlusse der Operation, auch blendend
›iss:

I. wird durchscheinend bei 42,9°, schmilzt bei 49,1°.
II. „ „ „ 43,1°, „ „ 49,1°.

Nach zwei Jahre langem Aufbewahren, wobei das
cht Zutritt hatte, nahmen die ursprünglich rein weissen
assen eine etwas bräunliche Farbe an.

In Wien nach Tribouillet's Verfahren dargestellte
ıttsäuren, wie sie im August 1851 zur Erzeugung der
ılvedere-Lichter verwendet wurden, bräunlich-weiss aus-
hend, werden

bei 39,5° durchscheinend und schmelzen bei 48,3°.

Später zu Wien erzeugte Fettsäuren sind wie die in
ankreich dargestellten rein weiss, und die Schmelzpunkte
llen mit denen der letzteren so ziemlich zusammen.

XLII.
Notizen.

1) *Ueber eine neue Art der Aetherbildung.*

eilt Alvaro Reynoso (*Compt. rend. XXXIX*, p. 696) Fol-
›ndes mit:

Wenn man Jodquecksilber, das durch doppelte Zer-
tzung dargestellt, gewaschen und getrocknet wurde, mit
›solutem Alkohol in einer an beiden Enden zugeschmol-

zenen Glasröhre bis 300° erhitzt (man kann die zugeschmolzene Röhre in einen Flintenlauf und diesen in ein Oelbad bringen), so werden das Jodquecksilber und der Alkohol zersetzt, die Mischung schwärzt sich und es bilden sich Gase in grosser Menge. Ist dies geschehen, so ist es rathsam, die Röhre weit weg zu werfen, ohne zu versuchen, sie zu öffnen, da es sehr schwierig und gefährlich ist, die Produkte der Reaction zu sammeln. Erhitzt man aber vier bis fünf Stunden lang nur bis 240°, so wird der Alkohol in Aether verwandelt, ohne dass sich die Masse schwärzt. Das Jodquecksilber krystallisirt zum Theil und eine kleine Menge bleibt in dem überschüssigen Alkohol gelöst. Dasselbe wirkt also nur durch seine Gegenwart, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden. Die Menge des so erhaltenen Aethers ist ziemlich beträchtlich.

Ich habe zugleich nachgewiesen, dass das Jodquecksilber, welches sich in Alkohol in der gelben Modification löst, weil es nach Selmi durch Wasser mit gelber Farbe gefällt wird, in der Lösung nach einiger Zeit in die rothe Modification übergeht, und dann durch Wasser mit rother Farbe gefällt wird.

Nachschrift.

Die Thatsache der Aetherbildung unter den angegebenen Umständen fand sich bei einem im hiesigen Laboratorio angestellten Versuche vollkommen bestätigt. Der durch Wasser aus der erhitzten Mischung abgeschiedene Aether war durch eine geringe Menge einer Substanz von dem Geruche des sogenannten Weinöls verunreinigt. E.

---

2) *Ueber Wasserstoffsuperoxyd.*

Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Braunstein geht bekanntlich unter Entwicklung auch eines Theil Sauerstoff aus dem Braunstein vor sich. Auf Veranlassung Wöhler's untersuchte Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI. p. 127), ob der aus $\ddot{H}$ und aus $\ddot{Mn}$ entwickelte Sauerstoff in einfachen Gewichtsverhältnissen zu einander stehe

und fand, dass gleiche Aequivalente frei werden. Er löste Baryumsuperoxyd in verdünnter Salzsäure, fällte durch Schwefelsäure den Baryt aus und versetzte das Filtrat mit Mangansuperoxyd. Die Messungen des entwickelten Gases wurden in Gay-Lussac's Röhre zur Stickstoffbestimmung ausgeführt und das aufgelöste Mangan wurde durch kohlensaures Natron gefällt und wie gewöhnlich ermittelt.

In fünf Versuchen ergab sich das Volumen des aufgefangenen Sauerstoffgases doppelt so gross, als es gewesen sein würde, wenn blos die als Oxydul aufgelöste Menge Mangan, auf Braunstein berechnet, die Hälfte des Sauerstoffs abgegeben hätte. Die Zersetzung war also folgende:

$$\ddot{H},\dddot{S} \text{ und } \ddot{M}n = \dot{M}n\dddot{S} \text{ und } 2O.$$

---

3) *Eigenschaften des salpetersauren Lithions.*

Nach Kremers (Poggend. Ann. XCII, p. 520) hat das salpetersaure Lithion fast noch in höherem Grade als das schwefelsaure Natron die Eigenschaft, übersättigte Lösungen zu bilden, die weder durch Schütteln noch durch Hineinbringen fester Körper krystallisiren. Bisweilen erfolgte durch Abkühlung bei $+1^0$ das Erstarren und dann entwickelte sich eine solche Wärme, dass das Thermometer bis 27^0 stieg.

Wenn das salpetersaure Lithion bei über $+10-15^0$ krystallisirt, so scheidet es sich in rhombischen Prismen, anscheinend wie der Kalisalpeter aus, krystallisirt es unter 10^0, so bildet es Rhomboëder, und bei 1^0 scheiden sich aus der übersättigten Lösung feine Nadeln aus, von denen der Verf. nicht weiss, ob sie Krystallwasser enthalten. Die Prismen und Rhomboëder sind zerfliesslich und konnten daher nicht gemessen werden.

---

4) *Anders gefärbte Krystalle des mangansauren Kalis.*

Bekanntlich erhält man durch Glühen von Braunstein mit Kalihydrat nach Mitscherlich rein grüne Krys

von $\dot{K}\dddot{M}n$. Const. Zwenger (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 46), welcher das fragliche Salz theils nach Mitscherlich's Methode, theils durch Schmelzen von 1 Th. Braunstein mit 3 Th. Salpeter darstellte, erhielt in beiden Fällen ziemlich grosse metallglänzende Krystalle von eigenthümlicher Farbe zwischen tombackbraun und kupferroth, ähnlich dem unzersetzten Buntkupfererz. Dieselben sind spröde, härter als Kalkspath, von muschligem Bruch mit Metallglanz und verlieren an der Luft ihren Glanz, indem sie fast schwarz werden. Zerrieben gaben sie ein blaugrünes Pulver. Es sind rhombische Prismen, scheinen die von Mitscherlich angegebene Form zu haben und zeigten auch bei der Analyse die Zusammensetzung $\dot{K}\dddot{M}n$. In Kalilösung sind sie mit intensiv-grüner Farbe löslich, in Wasser zersetzen sie sich, indem die Lösung die bekannte rothe Farbe bekommt.

Neben ihnen hatten sich auch andere Krystalle von rein grüner Farbe gebildet, diese bestanden aber aus Kalihydrat, welches etwas mangansaures Kali enthielt.

---

5) *Bereitung des Aetheringases.*

Die sonst wegen des Aufblähens der Masse so lästige Bereitung des ölbildenden Gases aus Alkohol und Schwefelsäure findet Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, p. 127) ganz leicht und bequem von Statten gehend, wenn man in das Gemisch so viel Sand schüttet, dass es kaum noch flüssig erscheint. Die Zersetzung geht ohne Aufblähung ruhig zu Ende und man erhält fast den ganzen Kohlenstoffgehalt des Alkohols im Aetheringas wieder. 50 Grm. Alkohol von 80 p. C. gaben über 22 Liter Gas.

---

6) *Vorkommen des Propylamins.*

In Anschluss an die Versuche Wittstein's (s. dessen Vierteljahrsschrift II, 402), welcher durch Destillation der Blüthen von *Pyrus comm.* mit Kalilauge schwefelsaures Pro-

pylamin darstellte und auch in *Crataegus monogyna* und *Sorb. aucupar.* Propylamin fand, hat W. Wicke (Ann. der Chem. u. Pharm. XCI, 121) mehrere Pfunde eben aufgeblühter Blüthen von *Crataeg. oxyac.* zerquetscht und mit verdünnter Natronlauge destillirt. Das Destillat zeigte den bekannten Häringsgeruch sehr stark und gab mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt ein hellgelbes krystallinisches Salz, welches 37,2 p. C. Platin enthielt, also genau so viel, wie die Berechnung für das salzsaure Propylamin-Platinchlorid verlangt.

Auch in den weiter entwickelten Knospen ist Propylamin enthalten, während des Blühens verdunstet es aber und die älteren Blüthen besitzen gar keinen Geruch mehr.

---

7) *Ueber Saponin und Senegin.*

Zu seinen frühern Mittheilungen (s. dies. Journ. Bd. LXIII, p. 92) fügt Bolley (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, p. 117) hinzu, dass die Abweichung seiner Analysen des Senegins, welches er mit Saponin identisch glaubt, von denen Rochleder's und Schwarz's nicht blos im Wassergehalt liege und dass unverkennbar nicht reine Substanzen zur Untersuchung vorgelegen haben.

Der Verf. giebt zu, dass die Differenz vielleicht darauf mit beruhe, dass er nicht, wie R. und S., sein Material durch Wiederlösen in Essigsäure und Fällen mit Wasser gereinigt habe, indess vermuthet er, dass das Spaltungsprodukt durch Grad und Dauer der Erwärmung Veränderungen erleide, die sich nicht blos auf den Wassergehalt erstrecken.

Die Uebereinstimmung der Formel R. und S. mit der Zusammensetzung der Chinovasäure beweist aber noch nicht, dass sich aus Saponin wirklich Zucker und Chinovasäure bilde, da noch nicht einmal des Saponins Formel feststeht, auch die Quantität des abgeschiedenen Zuckers nicht ermittelt ist.

Es sind über diesen Gegenstand noch neue Untersuchungen nöthig.

---

8) *Felsöbanyt, eine neue Mineralspecies.*

Der Felsöbanyt ist zuerst von Kenngott charakterisirt worden. Nach v. Hauer ist seine Zusammensetzung

Schwefelsäure	16,47
Thonerde	45,53
Wasser	37,27
	99,27

entsprechend der Formel $2Al_2O_3, SO_3, 10HO$.

Das Mineral schliesst sich also dem Aluminit und Paraluminit an. Es findet sich in Gestalt weisser, aus krystallinischen Blättchen zusammengesetzter Kugeln bei Felsöbanya. (Haidinger i. d. Sitzungsberichten der kais. Akad. Bd. XII.)

---

9) *Elektrolytische Gewinnung der Erd- und Alkalimetalle.*

Auf die früher bei der Darstellung des Magnesiums beschriebene Methode (s. dies. Journ. LVIII, pag. 53) hat Bunsen auch das Aluminium dargestellt (Pogg. Ann. XCII, p. 648), indem er dazu das weit unter 200° schmelzende Chloraluminium-Chlornatrium anwandte. Da aber, wenn man das ausgeschiedene Aluminium nicht pulverförmig erhalten will, eine Temperatur von beinahe dem Schmelzpunkt des Silbers hervorgebracht werden muss, so trägt man in die Mischung während der Elektrolyse nach und nach so viel geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz ein, dass die Temperatur so weit gesteigert werden kann. Man findet dann beim Erkalten das Aluminium in einzelnen Kugeln, die in weissglühendes Kochsalz eingetragen zu einem Metallkönig zusammenschmelzen und dann zu Blech ausgehämmert werden können.

Nur das geschmolzene Aluminium hat die von Deville angegebenen Eigenschaften, das pulverförmige, auch wenn es rein ist, zersetzt das Wasser, wie Wöhler beobachtete.

Das zu den Versuchen erforderliche Chloraluminium stellte der Verf. folgendermaassen dar:

Der Rückstand vom Glühen des Ammoniak - Alauns oder der käuflichen schwefelsauren Thonerde wird mit der

nöthigen Menge Kohle gemischt und in einem etwa 2 Liter fassenden weithalsigen Kolben gefüllt, der mit einem *dicken* Beschlag von Lehm und Hammerschlag überkleidet ist. Dieser Kolben wird horizontal in einen Ofen so gelegt, dass sein Hals aus der mit Lehm verschmierten Oeffnung 3—5 Zoll hervorragt. In den Hals desselben steckt man als Vorlage den Hals eines andern ähnlichen Kolben, in welchem am Mittelpunkt der Bodenwölbung (also in der Linie der horizontalen Axe beider Kolben) ein Loch eingeschliffen ist. Durch das Loch wird ein weites Zuleitungsrohr von schwer schmelzbarem Glase bis in die Thonerdemischung eingeführt, und wenn der Kolben rothglüht, ein getrockneter Chlorstrom eingeleitet. So kann man in einigen Stunden $^1/_2$ Pfund Chloraluminium in der Vorlage sublimirt erhalten. Die Aluminiumverbindung wird hierauf zu gleichen Atomen mit geschmolzenem und gepulvertem Kochsalz erwärmt und liefert die zur Elektrolyse bestimmte Doppelverbindung.

Herr Matthiessen, welcher Bunsen's Versuche fortsetzt, hat auch das Natrium und Calcium, deren Gewinnung viel Schwierigkeit verursacht, dargestellt und zwar das Natrium mit 4 Kohlenzink-Elementen.

---

10) *Chemische Notizen.*

Von P. Bolley.

1. *Salzsäure als Reagens auf Bleigehalt der englischen Schwefelsäure* hat der Verf. (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, pag. 113) schon, ehe Löwenthal seine Beobachtung veröffentlichte (s. dies. Journ. LX, pag. 267), gekannt, aber nicht mitgetheilt, weil er fand, dass schon Hayes (Gmelin, Lehrb. III, p. 130) das Verhalten des Chlorbleis zu Schwefelsäure kannte. Um indessen ausser Zweifel zu setzen, dass der durch Salzsäure in Schwefelsäure erzeugte Niederschlag Chlorblei sei, hat der Verf. denselben zwischen Thonplatten gepresst und getrocknet, indessen zersetzte die noch anhängende Schwefelsäure denselben so leicht

dass in der Regel nur schwefelsaures Bleioxyd erhalten wurde. Er ermittelte daher in dem noch feuchten Niederschlage, die Schwefelsäure ausser Acht lassend, den relativen Gehalt von Blei und Chlor und fand in der That die stöchiometrischen Verhältnisse des Chlorbleis.

Erwärmt man die mit Salzsäure versetzte Schwefelsäure bis 40° C., so löst sich der gallertartige Niederschlag und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch wieder aus. Erwärmt man über 70°, so zersetzt sich in der Regel das Chlorblei und es erfolgt beim Erkalten keine Trübung wieder.

Am brauchbarsten zeigt sich die Salzsäure als Reagens, wenn man von ihr höchstens 1 p. C. dem Volumen nach zur Schwefelsäure setzt.

2. *Ammoniaksalze lösen gewisse schwerlösliche Bleisalze* leicht auf, namentlich salpetersaures Ammoniak das schwefelsaure Bleioxyd; auch Salmiaklösung eignet sich gut. Man kann diese Eigenschaft bei analytischen Untersuchungen häufig mit Vortheil zur Entfernung schwerlöslicher Bleisalze benutzen.

3. *Steinfilter* lassen sich leicht anfertigen aus der unter dem Namen künstlicher Bimstein von Gebr. Hartmuth in Wien in den Handel gebrachten Masse. Dieselbe lässt sich auf der Drehbank verarbeiten und ist so porös, dass Trichter mit $1^1/_2$ Linien Wandstärke eben so rasch wie Filtrirpapier die Flüssigkeit durchlassen.

Der Hauptbestandtheil jener Masse scheint Quarzsand zu sein, durch ein thoniges Bindemittel verkittet. Concentrirte Mineralsäuren lösen nur nach längerer Berührung Thon und Kalk aus der Masse auf.

Die Flüssigkeiten laufen durch jene Filter klar ab, z. B. trüber Essig, Wein u. s. w., auch Chromsäure liess sich von der schwefelsauren Mutterlauge leicht trennen.

XLIII.
Ueber das Vorkommen des Jods im Trinkwasser und in der Atmosphäre in den Niederlanden.

Von

C. H. van Ankum.

I. Untersuchung des Brunnen- und Flusswassers.

Durch Chatin's Untersuchungen hat man das Jod als ein in der Natur sehr allgemein verbreitetes Element kennen gelernt. Ich hatte schon im Herbste des Jahres 1850 Jod gefunden im Brunnenwasser von Enkhuizen und hernach auch in dem von anderen Orten. Daraus habe ich Veranlassung genommen, diese Untersuchung auf eine grosse Zahl Wassersorten der Niederlande auszudehnen, und, unter Bezugnahme auf Chatin's spätere Versuche, zugleich noch Jod zu suchen in der Atmosphäre und im atmosphärischen Wasser verschiedener Orte unseres Landes.

Die hierdurch erlangten Resultate, welche überhaupt den durch Chatin's ausgezeichnete Arbeit gewonnenen Thatsachen zur Bestätigung dienen, scheinen mir wichtig genug, um sie durch diese Zeitschrift allgemeiner bekannt zu machen, um so mehr, als einige Chemiker, namentlich Stevenson Macadam*) und Lohmeyer**) weder in der Atmosphäre noch im Regenwasser Jod entdecken konnten.

Uebrigens setze ich die Literatur dieses Gegenstandes als bekannt voraus.

Ich habe diese Untersuchung benutzt, um ausser der Quantität der fixen Bestandtheile auch diejenigen Stoffe qualitativ zu ermitteln, welche, wie Ammon und Salpetersäure, möglicherweise in diesen Wassern aufzufinden waren.

*) Dies. Journ. Bd. LVII, 264.

**) Chem.-pharm. Centralbl., 1853, 441.

Die Quantität der fixen Bestandtheile wurde gefunden durch Verdunstung einer bekannten Wasserquantität in einer kleinen Porcellanschale; die zurückgebliebene Salzmasse wurde darnach bei 120° C. so lange in einem Oelbade getrocknet, bis sie nicht mehr an Gewicht verlor.

Die qualitative Untersuchung geschah nach der gewöhnlichen Methode. Die Art, wie ich Nitrate, Ammon und Jod aufsuchte, glaube ich erklären zu müssen.

Zur Entdeckung der salpetersauren Salze wurde die trockne Salzmasse mit Alkohol von 0,830 spec. Gew. gekocht, sogleich filtrirt und das Filtrat zur Abkühlung hingesetzt. In den meisten Fällen bildeten sich dabei Krystalle von salpetersaurem Kali. War dieses nicht der Fall, so wurde die alkoholische Flüssigkeit, welche, ausser etwas salpetersaurem Kali, noch andere Nitrate, hauptsächlich von Kalk und Magnesia, enthalten konnte, zur Trockne verdampft. Um die Salpetersäure aufzusuchen, wurde ein wenig der nach Verdunstung des Alkohols zurückgebliebenen und aufs Neue in Wasser aufgelösten Masse zu einer Auflösung von Brucin in Schwefelsäure gefügt, oder auch wohl nach Price's Methode mit Schwefelsäure versetzt und hernach in eine Auflösung von Jodkalium mit Stärke gebracht; letztere Auflösung war indessen dermaassen verdünnt, dass durch *blosse* Hinzufügung der Schwefelsäure keine Reaction veranlasst wurde.

Ammon suchte ich auf folgende Art zu finden: Zu etwa 1 Kilogrm. Wasser wurde in eine Retorte ein wenig Kalilauge gefügt und hernach so lange destillirt, bis beinahe $^1/_{10}$ des Wassers übergegangen war. Im Kolben, worin der Wasserdampf sich verdichtete, und welcher sorgfältig abgekühlt war, befand sich einiges Wasser, welches mit ein Paar Tropfen Salzsäure (beide ammonfrei) versetzt war. Das Destillat wurde alsdann bei gelinder Wärme eingedampft, sorgfältig getrocknet und hernach mit Kalilauge, mit Platinchlorid oder mit dem Sonnenschein'schen Reagens auf Ammon geprüft. Dieses letztere war auf folgende Art bereitet: die bekannte gelbe Verbindung von Phosphorsäure, Molybdänsäure und Ammon, erhalten durch Fällung einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem

Ammon mittelst Phosphorsäure, wurde zur Austreibung des Ammons erhitzt, der Rückstand mit Salpetersäure oxydirt, mittelst kohlensaurem Natron in Wasser gelöst und darauf mit Salpetersäure übersättigt.

Zur Entdeckung des Jods fügte ich zu einer bestimmten Quantität Wasser (100 bis 2000 Grm.) so viel kohlensaures Kali, dass, nach der Zersetzung der aufgelösten Erdsalze, noch ein kleines Uebermaass davon blieb, damit späterhin, bei der Verdunstung des Wassers, das Jod sich nicht verflüchtigen sollte.

Das Abdampfen geschah entweder durch partielle Destillation aus einer Retorte und weiter in einer Porcellanschale, oder auch bloss in letzterer, wobei immer sorgfältig gegen jede Verunreinigung geschützt wurde.

Die zurückgebliebene Salzmasse wurde fein gerieben und drei Mal nach einander mit warmem Alkohol von 0,830 spec. Gewicht behandelt. Die alkoholische Auflösung, nachdem man einige Tropfen Kalilauge hinzugesetzt hatte, wurde zur Trockne verdampft und alsdann der Rückstand sehr vorsichtig erhitzt, um die organische Substanz zu verkohlen. Die verkohlte Masse, zuerst mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, wurde wieder drei Mal mit warmem Alkohol ausgezogen, und diese alkoholische Auflösung ebenfalls bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht. Dasjenige, was dann übrig blieb, wurde in einem oder mehreren Tropfen Wasser gelöst, mit Stärkekleister vermischt, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, und, wenn auf diese Weise keine Reaction erhalten wurde, mit etwas aufgelöstem salpetrigsauren Kali versetzt*).

---

*) Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, dass unter den verschiedenen Methoden, welche man empfohlen hat, das Jod aus seinen Verbindungen mit den Metallen frei zu machen, so dass es, ohne sich wieder zu verbinden, ungehindert seine Reaction auf Stärke ausüben kann, salpetrigsaures Kali mit verdünnter Schwefelsäure am geschicktesten ist, und dass hierbei die Stärke als Reagens dem Chloroform, Benzin oder Schwefelkohlenstoff weit vorzuziehen ist. Da ich, wie aus den späteren Angaben erhellen wird, beim Gebrauche erstgenannter Reagentien sehr allgemein, auch im *Dünenwasser*, Jod aufgefunden hatte, befremdete es mich, im *Nederlandsch*

Wenn auch diese Methode bei der Behandlung von Wasser, welches keine salpetersauren Salze enthält, gute Resultate giebt, so hat man doch bei der Untersuchung eines satpetersaure Salze enthaltenden Wassers besonders darauf zu achten, dass man die Abscheidung des Salpeters aus der alkoholischen Flüssigkeit, welche man durch Kochen der ursprünglichen Salzmasse mit Alkohol erhalten hat, so viel wie möglich durch Abkühlung befördere, weil sonst beim Erhitzen des Salzes, vorzüglich wenn wenig organische Substanz darin vorkommt, salpetrigsaures Kali entsteht, aus welchem Salze später durch Hinzufügung von Schwefelsäure so viel salpetrige Säure frei gemacht wird, dass das gleichfalls frei gewordene Jod entweder bloss eine vorübergehende oder gar keine Reaction auf die Stärke ausüben könnte. Vielleicht vermehren die anwesenden Chlormetalle die Ungewissheit der Reaction, oder haben sie schon bei der Bildung des salpetrigsauren Kalis das Jod gänzlich oder zum Theil ausgetrieben. Wie dieses auch sein möge, ich schreibe es diesem Umstande zu, dass ich in einigen Wassersorten so wenig und in zwei Wässern von Amsterdam und eines von Doesbürg gar kein Jod fand, denn als ich später eines derselben Amsterdamer Wasser mit anderen Vorsichtsmaassregeln untersuchte, traf ich es deutlich darin an. Da jedoch ungeachtet dieser Abkühlung des Alkohols leicht etwas Salpeter aufgelöst bleibt, habe ich es, um die Bildung des salpetrigsauren Kalis zu verhüten, am Besten gefunden, zu dem Salze dieser alkoholischen Auflösüng zuerst ein Paar Tropfen Kalilauge und

---

Weekblad voor Geneeskundigen, 1854, bl. 28 zu sehen, dass Herr Prof. von Baumhauer kein Jod im Wasser der *Duinwatermaatschappy* (Dünenwassergesellschaft) zu Amsterdam entdeckt hatte, als er davon 3,6 Kilogrm. mit Chloroform und auch mit den genannten Reagentien untersuchte. Demzufolge untersuchte ich auch dieses Dünenwasser und das Resultat war, dass ich schon von ½ Kilogrm. Wasser, im Monat Juni gesammelt, eine merkbare Reaction auf Jod erhielt. Im nämlichen Wasser vom August gab es gleichfalls Jod.

Nachdem dieses schon geschrieben war, bemerkte ich, dass Herr von Baumhauer später, bei Wiederholung seiner Versuche, auch Jod in diesem Dünenwasser gefunden hat (S. Weekblad u. s. w. N. 38).

dann ein wenig sehr feine Kohle (Zuckerkohle) hinzuzufügen, bevor ich es erhitzte.

Eigentlich quantitativ, d. h. durch Wägen, habe ich das Jod nicht bestimmt*). Um indessen doch einigermaassen die Intensität der bemerkten Reaction kennen zu lernen, habe ich diese verglichen mit der einer verdünnten Jodkaliumauflösung von bekanntem Jodgehalt. Ohne den also gefundenen Zahlen einen höhern als bloss annähernden Werth zuzuweisen, glaube ich diese Angabe derselben wichtig genug, um sie als eine ungefähre Vorstellung des Verhältnisses zu geben, in welchem das Jod zum Wasser steht.

Da das kohlensaure Kali, das man im Handel antrifft, wie ich mich bei verschiedenen Proben überzeugte, Jod enthält, bediente ich mich zu meinen Versuchen eines kohlensauren Kalis, das durch Erhitzung von doppeltkohlensaurem Kali, bis es in neutrales kohlensaures Salz verwandelt war, dargestellt war. Zur Prüfung auf Jod wurden einige Grammen davon wiederholt mit kochendem Weingeist behandelt, die alkoholische Flüssigkeit verdampft und der Rückstand auf die vorhin erwähnte Art auf Jod untersucht. Auf diese Weise, welche zum Ueberflusse öfters bewerkstelligt wurde, konnte ich keine Spur Jod in diesem kohlensauren Kali entdecken. Auch die Kalilauge,

---

*) Bei einer früheren Gelegenheit bestimmte ich in einigen unserer niederländischen Gewässer das Jod durch Wägen, und fand dadurch im Brunnenwasser von Bellingwolde (Provinz Gröningen) 0,00087 Grm., in dem von Amsterdam 0,000388 Grm. und in dem von Rotterdam 0,000079 Grm. Jod auf ein Kilogrm. Wasser (vergl. meine im Jahre 1852 bekrönte Abhandlung: *Scheikundig onderzoek van Nederlandsche wateren. Haarlem 1853;* oder die *Natuurkundige verhandelingen van de Hollandsche Maatschappy der Wetenschappen te Haarlem (2) Deel VIII).* Im oben erwähnten Wasser von Bellingwolde und von Amsterdam, wie auch im Wasser von Enkhuizen (Prov. Nordholland) und de Lemmer (Prov. Friesland) gelang es mir, auch Brom aufzufinden. Dr. Gunning fand ebenfalls in einigen niederländischen Gewässern Jod und Brom. Im Brunnenwasser von Leeuwarden war die Quantität Jod 0,00025 Grm. und im Rheinwasser (bei Arnheim) 0,00013 Grm. per Kilogrm. (vergl. J. W. Gunning, *Onderzoek naar den oorsprong en de scheikundige natuur van eenige Nederlandsche Wateren, Utrecht 1853.)*

deren ich mich bediente, war jodfrei, wie ich es später angeben werde.

Ueberdem habe ich mehrere Male 1 bis 2 Kilogrm. mit Kalihydrat destillirtes, jodfreies Wasser mit demselben kohlensauren Kali versetzt, auf erwähnte Art zur Trockne verdampft, den Rückstand, wie oben gesagt, behandelt, und mit genannten Reagentien auf Jod geprüft, ohne davon auch nur eine Spur entdecken zu können.

In tabellarischer Form gebe ich nun eine Uebersicht der erhaltenen Resultate. Der Kürze wegen beschränke ich mich aber auf einige Hauptsachen, nämlich auf den Gehalt der Gewässer an fixen Bestandtheilen und auf die wahrgenommene Reaction auf salpetersaure Salze, Ammon und Jod. Die übrigen bei der qualitativen Untersuchung gefundenen Bestandtheile waren diejenigen, welche man gewiss allgemein, mehr oder weniger deutlich, in allen Gewässern des niederländischen Bodens antreffen wird. So fand ich in dem, durch Verdampfung unlöslich gewordenen, Theil immer kohlensaure Verbindungen von Kalk und Magnesia Eisenoxyd, Phosphorsäure, nebst Alaunerde und Kieselsäure, insoweit ich nämlich auf beide letztere Acht gab; und in dem gelöst gebliebenen Theil des Wassers Kali, Natron, Schwefelsäure und Chlor; ausserdem Kalk und Magnesia, wenn das Wasser nicht zu den stark alkalischen gehörte.

Da die Anwesenheit des Jods im Wasser vielleicht in engem Zusammenhange steht mit der Natur des Bodens, woraus es hervorquillt, habe ich mich bestrebt, Wasser zu bekommen aus verschiedenen geologischen Gebirgsarten. Ich bedauere, dass ich dabei so wenig erfahren konnte von der Tiefe der Brunnen und von den verschiedenen Erdlagen, wodurch sie gegraben oder gebohrt sind. Was mir darüber mitgetheilt wurde, meinte ich aber nicht zurückhalten zu müssen; denn, wie gering es auch sei, so kann es weitere Nachforschungen veranlassen. Unter den *Anmerkungen* habe ich das Erfahrene aufgenommen.

Ein a bezeichnet in den Spalten die *Anwesenheit*, ein o die *Abwesenheit* des oben an jeder Spalte genannten Bestandtheils. *Bed.* bedeutet, dass der Stoff in bedeutender Menge anwesend war. — Wo nichts eingeschrieben, ist der Bestandtheil nicht gesucht worden.

Ort.	Datum der Aufsammlung.	Klarheit und Farbe.	Fester Rückst. per Kilogrm.	Salpeters. Salze.	Ammon.	Jod geschätzt per Kilogrm.	Anmerkungen.
A. Brunnenwasser.			Grm.			Milligrm.	
Provinz Nordbrabant							
Ravenstein (Nordermarkt-pumpe)	Octbr. 1853	klar und farblos	0,400	a		$^1/_{500}$	Die Brunnen sind $4^1/_2$ à 6 M. tief; bis $3^1/_2$ à $4^1/_2$ M. findet man Thon, und darunter eine Sandlage, die das Wasser liefert.
Ibid. (Maaspumpe)	Idem	Idem	1,285	bed.		$^1/_{200}$	
Woensel bei Einthoven	Idem	klar u. bein. farblos	1,484	bed.	a	$^1/_{20}$	Offener Brunnen 5 M. tief. Wassertiefe $2^1/_2$ M.
Heusden	Idem	trübe	0,468	a		$^1/_{75}$	Beide Proben waren aus demselben neugegrabenen Brunnen, welchem Umstande d. Trübung zugeschrieben werden muss; die erste aus einer Tiefe von 5 und die zweite von 20 M. Beide Wässer enth. kohlensaures Alkali.
Ibid.	Idem	Idem	1,747	a		$^1/_{75}$	
Provinz Geldern.							
Arnhem (Grosser Markt)	Juli 1853	klar und farblos	0,860	bed.	a	$^1/_{200}$	
Ibid. (Getreidemarkt)	Idem	Idem	0,561	bed.	a	$^1/_{150}$	
Ibid. (St. Petersplatz)	Idem	Idem	1,182	bed.		$^1/_{200}$	
Zütphen (Mastthor)	Juni 1853	klar u. bein. farblos	0,274	a	a	$^1/_{100}$	
Doesburg (Fischmarkt)	Idem	Idem	1,319	bed.	a	Keine Reaction*)	(*) Vergl. jedoch oben S. 260.)
Harderwyk	Juli 1853	klar und farblos	0,728	bed.	a	$^1/_{20}$	Der Brunnen, $4^1/_2$ M. tief, ist gebohrt in Sandboden.

Ort.	Datum der Aufsammlung.	Klarheit und Farbe.	Fester Rückst. per Kilogrm.	Salpeters. Salze.	Ammon.	Jod geschätzt per Kilogrm.	Anmerkungen.
Provinz Südholland.			Grm.			Milligrm.	
Den Haag (Loosdüner Brücke)	Juni 1853	klar, etwas gelblich	1,902	bed.	a	a	
Ibid. (Voorhout)	Idem	klar und farblos	1,785	bed.	a	a	
Scheveningen (Privatpumpe)	Idem	klar, etwas gelblich	2,112	bed.	a	a	
Ibid. (Brunnen am Badewege)	Idem	klar und farblos	0,701	a	a	a	Dünenwasser.
Nordwyk bei Leyden	Novbr. 1852	Idem	1,221	a	a	1/100	
Rotterdam (1te Lombardstrasse)	März 1853	nicht ganz klar	0,311	o	a	a	Diese Wasser von Rotterdam enthalten kaum Spuren von Schwefelsäure, aber sehr deutlich kohlensaures Alkali.
Ibid. (2te Lombardstr.)	Idem	Idem	0,371	o	a	a	
Ibid. (Neuer Markt)	Idem	bein. klar u. farblos	0,368	o	a	1/15	
Ibid. (Breitstrasse)	Idem	klar und farblos	0,557	o	a	1/15	
Ibid. (Vogelenzang)	Idem	Idem	0,288	o	a	1/20	
Provinz Nordholland.							
Amsterdam (Privatpumpe, Kaisersgracht)	Juni 1853	klar u. bein. farblos	1,115	a	a	1/60	
Ibid. (Privatpumpe, Regüliersgracht)	Idem	klar, etwas gelblich	0,990	a	a	1/50	

	Aufsammlung.	Farbe.	ckst. rm.	Salze.	I.	Kilogrm.	
			Grm.			Milligrm.	
Amsterdam (Privatpumpe, Herrengracht)	Juni 1853	klar u. bein. farblos	1,114	a	a	Keine Reaction*)	(*) Vergl. jedoch oben S. 260.)
Ibid. (Privatpumpe bei der Bergstrasse)	Idem	Idem	0,945	a	a	a	
Harlem (Fischmarkt)	Juli 1853	klar und farblos	1,383	bed.	a	1/200	
Hoorn (Privatpumpe)	Idem	klar, etwas gelblich	3,326	o	a	1/5	Unangenehmes, salziges Wasser.
Enkhuizen (Privatpumpe)	August 1853	klar u. bein. farblos	0,757	a	a	1/15	Der Brunnen, über 8 M. tief, liefert gutes Trinkwasser.
Egmond aan zee	Idem	klar und farblos	1,103	bed.	a	1/50	Der Brunnen hat eine Tiefe von 4,4 M. im Dünensand.
Egmond binnen (St. Adelbertsbrunnen)	Idem	klar u. bein. farblos	0,509	a	a	1/50	Der Brunnen, 2,4 M. tief, in Sandboden.
Heilo (St. Willebrordsbr.)	Idem	klar, etwas gelblich	0,900	a	a	1/10	Der Brunnen, 2,35 M. tief, in Sandboden. Das Wasser enthält kohlensaures Alkali.
Pürmerende (Privatp.)	Juli 1853	klar u. bein. farblos	1,304	bed.	a	1/30	
Die Insel Urk (bei der Feuerbake)	Idem	klar und farblos	0,743	a	a	1/60	Das Wasser enthält kohlensaures Alkali.
Ibid. (im höheren Theil)	Idem	klar u. bein. farblos	2,586	bed.	a	1/50	

Ort.	Datum der Aufsammlung.	Klarheit und Farbe.	Fester Rückst. per Kilogrm.	Salpeters. Salze.	Ammon.	Jod geschätzt per Kilogrm.	Anmerkungen.
Provinz Seeland.			Grm.			Milligrm.	
Zwischen Dombürg und Westkapelle	Octbr. 1853	klar und farblos	0,408	a	a	1/75	Der Brunnen, 100 M. vom Meere u. 10 M. über dem Meeresspiegel, ist 1 M. tief im Dünensande.
Dombürg	Idem	Idem	0,566	a	a	1/75	Der Brunnen 600 M. vom Meere. Das Wasser enthält Spuren von kohlensaurem Alkali.
Zwischen Renesse und Haamstede	Novbr. 1853	klar, aber gelblich	0,708	o		1/200	Der Brunnen, 4 M. tief, ist 1 Stunde vom Meere entfernt. Das Wasser enth. Spuren v. kohlens. Alkali.
Provinz Utrecht.							
Amersfort	Juli 1853	klar und farblos	1,520	bed.	a	a	Der Brunnen, 5,6 M. tief, in Sandboden.
Provinz Friesland.							
Leeuwarden (beim Justiz-Palast)	Juni 1853	klar, etwas gelblich	2,818	o	bed.	Intensive React.	Das Wasser riecht nach Schwefelwasserstoff, ist untrinkbar und enthält kohlensaures Alkali.

Ort.	Datum der Aufsammlung.	Klarheit und Farbe.	Fester Rückst. per Kilogrm.	Salpeters. Salze.	Ammon.	Jod geschätzt per Kilogrm.	Anmerkungen.
			Grm.			Milligrm.	
Sneek (Privatpumpe)	Juni 1853	klar, etwas gelblich	1,330	a	a	$^1/_{10}$	Der Brunnen, 7,2 M. tief, durchsetzt Dammerde, Torfmoor und Sandboden. Das Wasser enthält kohlensaures Alkali.
Harlingen (Stadt-Waisenhaus)	Octbr. 1853	klar und farblos	1,458	bed.	a	$^1/_{200}$	Die Brunnen sind gewöhnlich 10 M. tief. Bis 7 M. Lager von eisenschüssigem, kalkigen Thon, in grösserer Tiefe Sand.
Harlingen (Privatpumpe)	Idem	klar u. bein. farblos	1,472	bed.	a	$^1/_{30}$	
Workum (in der Nähe d. Meeres)	Juni 1853	klar, etwas gelblich	0,980	a	a	$^1/_{10}$	Der Brunnen, über 6 M. tief, durchsetzt schweren u. leichten Thon, Torfmoor und Sandboden. Das Wasser enthält kohlens. Alkali.
Bolsward	Idem	klar u. bein. farblos	1,464	a	a	a	Der Brunnen, 7$^1/_2$ M. tief, durchsetzt schweren Thon, Torfmoor und Sandboden.
De Lemmer	Juli 1853	klar, aber gelblich	6,911	o	bed.	$^1/_2$	Das Wasser enthält Spuren v. kohlensaurem Alkali.
Paesens	August 1853	klar und farblos	1,281	a	a	$^1/_{10}$	
Die Insel Schiermonnikoog	Juni 1853	klar u. bein. farblos	0,481	a	a	a	Der Brunnen, 2,3 M. tief, in weissem Sande, bedeckt mit einer Lage Dammerde.
Die Insel Ameland (Ballüm)	Mai 1853	klar und farblos	0,854	bed.	a	a	Der Brunnen, über 2 M. tief, in Sandboden.

Ort.	Datum der Aufsammlung.	Klarheit und Farbe.	Fester Rücksl. per Kilogrm.	Salpeters. Salze.	Ammon.	Jod geschätzt per Kilogrm.	Anmerkungen.
Provinz Ober-Yssel.			Grm.			Milligrm.	
Zwolle (Diezerstrasse)	Mai 1853	klar u. bein. farblos	1,032	bed.	a	a	
Ibid. (Ochsen-Markt)	Idem	Idem	1,339	bed.	a	a	
Ibid. (Ausser dem Diezerthore)	Idem	Idem	1,100	bed.	a	a	
Deventer	Juni 1853	Idem	0,987	bed.	a	a	
Kampen	Juli 1853	klar und farblos	1,136	bed.	a	Intensive React.	
Ootmarsum	Juni 1853	Idem	1,522	bed.	a	$^1/_{200}$	Der Brunnen, $12^1/_2$ M. tief, in Sandboden.
Raalte	August 1853	Idem	0,800	bed.		$^1/_{50}$	Der Brunnen, beinahe 6 M. tief, in Sandboden.
Blokzyl	Idem	klar, aber gelblich	1,810	a	a	$^1/_{20}$	Der Brunnen ist 7,2 M. tief. Das Wasser ist nicht immer trinkbar.
Zwartsluis	Idem	Idem	1,826	a	a	$^1/_{20}$	Der Brunnen ist 4,7 M. tief. Das Wasser enthält kohlens. Alkali.
Giethoorn	Juli 1853	trübe u. gelb gefärbt	1,396	o	bed.	$^1/_{12}$	Das Wasser enthält kohlensaures Alkali und ist nicht trinkbar.
Die Insel Schokland (bei der Feuerbake)	Idem	klar und gelblich	5,796	a	bed.	Intensive React.	Salziges, untrinkbares Wasser.
Provinz Gröningen.							

Ort.	Datum der Aufsammlung.	Klarheit und Farbe.	Fester Rückst. per Kilogrm.	Salpeters. Salze.	Ammon.	Jod geschätzt per Kilogrm.	Anmerkungen.
			Grm.			Milligrm.	
Gröningen (Hochstrasse)	Octbr. 1853	klar u. bein. farblos	1,503	bed.	bed.	1/50	Dieses Wasser enthält kohlensaures Alkali.
Ibid. (St. Janspumpe)	Idem	klar und farblos	1,222	bed.	a	1/50	
Winschoten	Idem	klar, etwas gelblich	2,176	a	a	1/50	Der Brunnen in reinem Sande zu einer Tiefe von 6 M.
Delfzyl	Idem	Idem	1,160	a	a	1/2 à 1	Der Brunnen, beinahe 5 M. tief, durchsetzt Thonboden u. Meeressand. Das W. enth. kohlens. Alkali.
Farmsüm	Idem	klar, beinahe farblos	1,000	a	a	2/5	Der Brunnen, 8 1/2 M. tief, durchsetzt 0,8 M. Lehm, 1,6 M. Thon, 0,6 M. Torfmoor und weiter Sand.
Warffüm	Idem	Idem	0,716	a	a	1/10	Das Wasser enthält deutlich kohlensaures Alkali.
Breede	Idem	klar, aber gelblich	2,525	a	a	1/5	Das Wasser ist untrinkbar u. enthält kohlensaures Alkali.
Zoltkamp	Idem	klar, beinahe farblos	1,787	a	a	1/15	
De Leek	Idem	klar, etwas gelblich	1,145	a	a	1/20	
Die Insel Rottumeroog	Juli 1853	klar und farblos	0,340	o		1/20	Dünenw., enth. deutl. kohlens. Alkali.
Provinz Drenthe.							
Meppel	August 1853	klar u. bein. farblos	1,400	a	a	1/40	Die Brunnen durchsetzen Dammerde, eisenschüssigen u. weissen Sand, zu einer Tiefe v. 3,8 M.
Ibid.	Idem	Idem	1,620	a		1/40	

Ort.	Datum der Aufsammlung.	Klarheit und Farbe.	Fester Rückst. per Kilogrm.	Salpeters. Salze.	Ammon.	Jod geschätzt per Kilogrm.	Anmerkungen.
			Grm.			Milligrm.	
Koevorden	Mai 1853	klar und farblos	1,085	bed.	a	a	Tiefe geschätzt auf 4½ à 6 M. Bis 2 à 3 M. findet man Dammerde, dann Sand (das Wasser aus dieser Tiefe ist von geringer Güte) und danach 1¼ à 2 M. blauen Thon und am tiefsten Sand.
Rolde	Septbr. 1853	Idem	0,224	a		$^{1}/_{75}$	Das Wasser quillt aus weissem Sand, zu einer Tiefe von 7½ M.
Roswinkel	August 1853	trübe und gelblich	0,528	o	a	$^{1}/_{100}$	Untrinkbares Wasser.
Herzogthum Limburg.							
Mastricht (an der Ecke d. Helmstrasse)	Juli 1853	klar und farblos	0,724	a	a	a	
Ibid. (St. Pietersstrasse)	Idem	Idem	0,994	a	?	a	
B. Flusswasser.							
Maas (10 Minuten oberhalb Mastricht)	Juli 1853	farblos	0,122	a		$^{1}/_{100}$	Niedriger Wasserstand.
Rhein (bei Arnheim)	August 1853	farblos	0,146	a		$^{1}/_{200}$	Hoher Wasserstand.
Oude Yssel (b. Doesbürg)	Mai 1853	beinahe farblos	0,204	o		$^{1}/_{200}$	
De Vecht (bei Dalfsen)	Septbr. 1853	Idem	0,141	a		$^{1}/_{200}$	
Snekersee	Juni 1853	gelblich gefärbt	0,244	a	a	$^{1}/_{150}$	
Smilderkanal (bei Diever)	Mai 1853	braun gefärbt	0,272	o	a	$^{1}/_{250}$	

II. Untersuchung der atmosphärischen Luft.

Um zu erfahren ob in den Niederlanden in der atmoshärischen Luft Jod anwesend ist, habe ich der Unteruchung unterworfen:

A. Die Luft selbst, und

B. Das atmosphärische Wasser.

A. Untersuchung der Luft.

Zur Erreichung dieses Zweckes bediente ich mich ines Mohr'schen Aspirators, von welchem aber die geboene Röhre, welche oben auf der Glocke befindlich ist, um ie Luft auszulassen, hinweggenommen war, so dass bei ieser Einrichtung die Luft nur dadurch ausgetrieben weren konnte, dass man den Kork aus der untersten Oeffung der Röhre, welche aus dem Kessel des Aspirators ervorragte, hinwegnahm. Dieser Aspirator war mit einem 'aschapparate verbunden, welcher aus einer Woulff'schen lasche und drei Liebig'schen Kaliapparaten bestand. ie durch eine Glasröhre von Aussen zugeführte Luft ıusste zuerst durch die Liebig'schen Apparate und achher durch die Woulff'sche Flasche streichen, ehe sie ı den Aspirator gelangte. Die Apparate waren mit Kali-.uge von 1,160 spec. Gew. gefüllt, wovon sich auch ein enig in der Woulff'schen Flasche, welche vorzüglich iente, um die Lauge aufzunehmen, die, beim Durchstreihen der Luft, aus den Kaliapparat mitgeführt wurde, efand.

Die Schnelligkeit, womit die Luft durch die Waschpparate geführt wurde, war nicht immer gleich, und liess ich beim Gebrauch des obenerwähnten Aspirators auch icht genau bestimmen; oft kann sie etwa 40 Liter in iner Stunde betragen haben; in einzelnen Versuchen war ie vielleicht ein wenig grösser, in den meisten aber geager*).

*) Als ich vor einigen Wochen das Vergnügen hatte, Herrn of. Chatin hier auf seiner Reise zu sprechen, und ihm die Hauptsultate meiner Untersuchungen vorlegte, theilte er mir mit, dass gleichfalls die Luft mit einer durchgängig nicht geringeren Schnel-

Die Kalilauge, deren ich mich bei meinen Versuchen bediente, hatte ich durch Zersetzung von schwefelsaurem Kali mit Barytwasser und Verdampfung der erhaltenen Flüssigkeit zur bestimmten Dichte bereitet. Sie wurde vor dem Gebrauche auf Jod geprüft. Zu diesem Zwecke liess ich erstlich 60 Grm. der Lauge bei einer gelinden Wärme verdampfen, bis der Rückstand trocken geworden war, und zog denselben hernach mit warmem Weingeist von 0,878 spec. Gew. aus. Hierdurch entstanden eine wässrige Flüssigkeit und eine alkoholische Flüssigkeit; diese wurde von jener abgesondert, und, nachdem die wässrige Lösung von neuem wieder mit Weingeist behandelt worden war, wurde auch dieser zweite alkoholische Auszug abgeschieden und mit ersterem zur Trockne verdampft, worauf der Rückstand wieder, auf die nämliche Art, mit Weingeist behandelt wurde. Der Rückstand dieser alkoholischen Lösung, der jetzt viel weniger betrug, weil der grössere Theil des Kalis, in kohlensaures Kali verwandelt, in der wässrigen Auflösung geblieben war, wurde erhitzt, um die organischen Stoffe zu verkohlen und alsdann wieder mit Weingeist ausgezogen. Das nach Verdunstung dieses letzteren Auszug Zurückgebliebene diente zur Untersuchung auf Anwesenheit von Jod.

Wie wohl ich nun auf diese Art keine Spur von Jod in der Kalilauge finden konnte, so schien mir doch dieser Versuch nicht entscheidend genug und ich glaubte, noch eine andere Prüfung anwenden zu müssen, um sicher zu sein, dass in der wässrigen Lösung des Kalis keine Spur von Jod zurückgeblieben war, welche später beim eigentlichen Versuch, nachdem das Kali, durch die atmosphärische Kohlensäure theils oder gänzlich gesättigt sein würde, zum Vorschein kommen konnte. Um diesem Uebelstand vorzubeugen liess ich gewaschenes kohlensaures Gas so lange durch eine gleiche Quantität derselben Kalilauge

ligkeit durch die Waschapparate führte, ob er gleich eine Lösung von kohlensaurem Kali anstatt des ätzenden Kalis als Waschflüssigkeit gebrauchte. Ob indessen bei dieser schnellen Durchströmung alles Jod aus der Luft aufgenommen wird, hat weder Herr Chatin, noch ich besonders untersuchet.

streichen, bis das Kali mehr oder weniger in kohlensaures Kali verwandelt war, und verdampfte dieselbe hernach zur Trockne. Dieser Rückstand wurde wiederholt, unter Erwärmung mit Alkohol von 0,830 spec. Gew., ausgezogen. Nachdem der Alkohol verdampft, wurde der Rückstand erhitzt, um die organischen Stoffe zu verkohlen, und weiter auf Jod geprüft.

Erst nachdem ich mich durch diese Versuche, von welchen letzterer mehrere Male wiederholt wurde, von der absoluten Abwesenheit des Jods in der Kalilauge überzeugt hatte, begann ich mit der eigentlichen Untersuchung der Luft.

Bei der Aufstellung des Apparats gab ich darauf Acht, dass mit der atmosphärischen Luft kein Rauch von Schornsteinen oder andere fremde Dünste hinzutreten konnten. Waren nun bei solchen Vorsichtsmassregeln und auf erwähnte Art etliche Tausend Liter Luft durch die Kalilauge geführt, so wurde die Lauge aus den Kaliapparaten und aus der Woulff'schen Flasche in eine Porzellanschale ausgegossen, bei gelinder Wärme verdampft und die übriggebliebene Salzmasse auf dieselbe Weise mit Alkohol von 0,830 spec. Gew. behandelt und auf Jod untersucht, wie ich oben erwähnt habe.

Das Volumen der durchgeführten Luft liess sich bei meinen Versuchen nur annährend bestimmen. Ich ermittelte das Volumen der Luft, welche vom Anfang der Wirkung des Aspirators bis zum Ende in diesen Apparat eingetreten war, dadurch, dass ich diese Luft in eine Messglocke ausströmen liess. Diese Messung wurde öfters wiederholt. Den so erhaltenen Werth multiplicirte ich mit der Zahl der Füllungen des Aspirators.

Die Intensität der Reaction auf Jod wurde geschätzt wie früher erwähnt.

In tabellarischer Uebersicht folgen jetzt die Resultate meiner Versuche.

Datum des Versuchs.	Vorherrschender Wind und Witterung.	Geschätztes Volumen Luft in Liter.	Geschätztes Jod.
1853.	*Gröningen.*		Milligrm.
v. 14—20. April.	Abwechselnde Winde. Meistens trübe und Regen.	Ungefähr 4700	1/500
„ 27. Juni—5. Juli.	W. mit N. u. S. Schwankungen. Meistens trübe und Regen.	Beinahe 7000	1/250
„ 7—15. Juli.	Abwechselnde Winde. Trübe und viel Regen.	Beinahe 6000	1/1000
„ 13—23. Septbr.	Abwechselnde Winde. Trübe und heiter, meistens trocken.	Ungefähr 7000	1/500
„ 8—21. October.	Meistens S. O., mit Schwankungen. Heiter, trübe und zuweilen Regen.	Ueber 9000	1/300
„ 1—14. Decbr.	Meistens S. O. mit S. und W. Schwankungen. Heiter, trocken, starker Frost.	Ueber 9500	1/200
	Dalfsen (Provinz Ober-Yssel).		
„ 11—17. Mai.	O. u. N. O. Beinahe immer heiter.	Ueber 6000	1/300
	Enkhuizen (Provinz Nordholland).		
„ 21—30. Juli.	W. mit N. u. S. Schwankungen. Nur einzelne Tage ganz trocken; zuweilen Regen.	Beinahe 7400	1/200
„ 31. Juli 27. Aug.	Sehr abwechselnde Winde. Einzelne Tage trocken, übrigens viel Regen.	Beinahe 16600	Die Reaction nur wenig deutlicher.

B. Untersuchung des atmosphärischen Wassers.

Die Versuche, die ich über den Jodgehalt des Regenwassers angestellt habe, übertreffen an Zahl bei weitem diejenigen, welche die Luft zum Gegenstand hatten, denn während ich letztere nur an drei Orten der Untersuchung unterwarf, benutzte ich nicht bloss das in sehr verschiedenen Jahreszeiten aufgefangene Regenwasser von meinem Wohnorte (Gröningen), sondern auch dasjenige von Arnheim, Rotterdam, Mastricht, Amsterdam, Enkhuizen, Assen, Meppel, Zwartsluis und der Insel Rottumeroog.

Das Auffangen des Wassers geschah, wofern ich es nicht anders bemerke, mittelst eines grossen gläsernen

Trichters (öfters der oberen Hälfte eines durchgeschnittenen Schwefelsäure-Ballons); aus diesem lief das Wasser in eine Flasche, worin zuvor ein wenig (etwa 0,200 Grm.) kohlensaures Kali gebracht war, wenn ich nicht auf der Stelle das aufgefangene Wasser untersuchen konnte. Dieser Apparat wurde an einer erhabenen Stelle (in dieser Stadt auf das flache Dach des Universitäts-Gebäudes) so angebracht, dass der Regen ungehindert in den Trichter hinein fiel, ohne bevor mit Unreinigkeiten vermischt zu werden. Nachdem auf diese Art 2 bis 3 Liter Wasser in der Flasche gesammelt waren, wurde es in ganz reine Flaschen gethan, damit es später untersucht werden konnte.

Mit kohlensaurem Kali versetzt, wurde es auf die nämliche Art wie das besprochene Brunnenwasser zur Trockne verdampft, der Rückstand erhitzt und nachher auf Jod reagirt.

Die Intensität der Reaction wurde in vielen Fällen eben so wie die der Brunnenwasser geschätzt.

Das kohlensaure Kali und die übrigen Reagentien, deren ich mich bei diesen Versuchen bediente, waren die nämlichen, welche ich schon beim Brunnenwasser erwähnt habe, und welche ich bei genauer Untersuchung ganz frei von Jod gefunden hatte.

In Tabellen lasse ich eine Uebersicht des untersuchten Regenwassers und der erhaltenen Resultate folgen.

Datum der Aufsammlung.	Vorherrschender Wind und Witterung.	Jod geschätzt per 2 Kilogrm.
1852.	*Gröningen.*	
v. 2—5. December.	S. W. Viel Regen.	Schwache Reaction.
„ 6—9. „	S. mit östlichen und westlichen Schwankungen. Viel Regen.	Idem.
„ 9—31. „	S. S. W. mit nördlichen u. östlichen Schwankungen. Weniger Regen.	Deutlichere.
1853.		
v. 1—6. Januar.	S. S. W. Ausnahmsweise trocken.	Idem.
„ 7—11. „	S. S. W. Anhaltender Regen.	Schwache.

Datum der Aufsammlung.	Vorherrschender Wind und Witterung.	Jod geschätzt per 2 Kilogrm.
1853.		
v. 12—19. Januar.	S. S. W. mit nördlichen und östlichen Schwankungen. Anhaltender Regen.	Schwache.
„ 9. u. 10. Februar.	N. N. O. Seit Januar wenig Regen.	Idem.
„ 14. u. 15. „	N. W. u. W. S. W. Schnee	Deutliche.
„ 20. Februar.	N. Viel Schnee.	Idem.
„ 23. u. 24. Febr.	N. mit westlichen u. südlichen Schwankungen. Schnee.	Idem.
„ 26. Februar.	Heftiger O. Wind. Viel Schnee.	Idem.
„ 23. u. 24. März.	N. O. Viel Schnee.	Deutlichere.
„ 1—3. April.	W. S. W. u. N. N. W.; am 3. April heftiger Regen u. Hagel.	Sehr Deutliche.
„ 4—20. „	S. W., N. W. u. O.	$^1/_{200}$ Milligrm.
„ 24. April.	S. S. W., N. W. u. S. S. O. Hagel.	Deutliche.
„ 25. u. 26. April.	O. S. O. u. S. S. W.	Idem.
„ 27. April—10. Mai.	N. N. W. u. N. N. O. Regen und Hagel.	$^1/_{200}$ Milligrm.
„ 26. Mai—2. Juni.	N. O. u. N. W.; seit 10. Mai kein Regen.	Schwächere.
„ 3—20. Juni.	N. W., N. O., weniger S. W.	$^1/_{200}$ Milligrm.
„ 21—27. „	N. W., S. W., zuweilen N. O.	Beinahe $^1/_{200}$ Mgrm
„ 9. u. 10. Juli.	N. O. u. N. W. Gewitter u. viel Regen.	Wenigst. $^1/_{200}$ „
„ 11—19. „	S. W., zuweilen N. O. Sehr viel Regen.	Schwache.
„ 20. Juli—3. Aug.	S. W. u. N. W. Die letzteren Tage viel Regen.	Idem.
„ 17. August.	Starker Wind von S. O. durch S. nach S. W. Heftiger Regen.	$^1/_{100}$ bis $^1/_{150}$ Mgrm
„ 20—24. „	S. W. u. N. Viel Regen.	Minder als $^1/_{200}$ „
„ 25—27. „	S. S. W. Heftiges Gewitter und heftiger Regen am 26. August.	Schwächere.
„ 28—31. „	S. W. Oft viel Regen.	$^1/_{400}$ Milligrm.
„ 1—3. September.	S. W. durch N. nach N. O. Viel Regen.	Beinahe $^1/_{200}$ Mgrm
„ 23. „	S. S. W. Viel Regen; seit 4. Sept. wenig Regen.	Beinahe $^1/_{100}$ „
„ 24—26. „	S. und S. W. Viel Regen.	$^1/_{500}$ Milligrm.
„ 26—30. „	S. S. W. u. W. N. W. Am 26. Sept. heftiger Sturm.	Schwächere.
„ 3—7. October.	S. O.	$^1/_{300}$ Milligrm.
„ 8—20. „	S. O. u. N. W.	$^1/_{150}$ „
„ 15. December.	S. O. mit Schnee. Seit October wenig od. kein Regen.	Wenigst. $^1/_{150}$ Mgrm

Datum der Aufsammlung.	Vorherrschender Wind und Witterung.	Jod geschätzt per 2 Kilogrm.
1853.	*Arnheim.*	
v. 7. Mai.	N. O. Schnee.	$^1/_{300}$ Milligrm.
„ 31. „	N. O. zum N. Gewitter.	$^1/_{200}$ „
„ 6. u. 7. Juni.	S. W.	Idem.
„ 15. Juni (a).	S. Gewitter.	$^1/_{150}$ Milligrm.
„ 15. „ (b).	Idem.	Beinahe $^1/_{200}$ Mgrm.
„ 19. „	W. Gewitter.	$^1/_{200}$ Milligrm.
„ 24. „	N. W. Heftiges Gewitter.	Von 1 Kilogrm. Wasser *keine* Reaction.

Das Wasser wurde gesammelt in Porzellanschalen, ein wenig ausser der *Velperbarrière.*

1853.	*Rotterdam.*	
v. 20. Juni.	S. W. Nach langem trocknen Wetter.	$^1/_{200}$ Milligrm.
„ 22—27 Juni.	O. durch N. nach W.	$^1/_{300}$ „
„ 8. Juli.	Bei Gewitter aus dem N.	Etwas deutlichere.
„ 14—23. August.	W. Nach 8 Tagen trocknen Wetters.	$^1/_{200}$ Milligrm.

1853.	*Mastricht.*	
v. 22—31. Mai.	W. mit nördlichen und südlichen Schwankungen.	$^1/_{150}$ bis $^1/_{200}$ Mgrm.
„ 2—20. Juni.	Idem.	Etwas deutlichere.
„ 22. u. 23. Juni.	W. u. N. W.	$^1/_{150}$ Milligrm.
„ 25. u. 26. „	W. und S. W.	$^1/_{150}$ bis $^1/_{200}$ Mgrm.
„ 26. u. 27. „	Idem.	Etwas schwächere.

1853.	*Amsterdam.*	
v. 9. Juli.	N. O.	$^1/_{100}$ Milligrm.

1853.	*Enkhuizen.*	
v. 16. u. 17. August.	N. O.	$^1/_{200}$ Milligrm.
„ 23. August.	W. Viel Regen.	Etwas schwächere.

Das Wasser wurde gesammelt in Porzellanschalen.

1853.	*Assen* (Prov. Drenthe).	
v. 15. Juni.	N. W. Nach langem trocknen Wetter.	Ueber $^1/_{200}$ Mgrm.

Das Wasser wurde in Porzellanschalen gesammelt.

1853.	*Meppel* (Prov. Drenthe).	
v. 18—20. April.	N. W. Nach 4 Wochen trocknen Wetters.	$^1/_{100}$ Milligrm.
„ 19. Juni.	S. nach W. Gewitter mit anhaltendem Regen.	Deutliche.

Datum der Aufsammlung.	Vorherrschender Wind und Witterung.	Jod geschätzt per 1 Kilogrm.
1853.	*Zwartsluis* (Prov. Ober-Yssel).	
v. 20. Juni.	W. Viel Regen.	$^1/_{200}$ Milligrm.
	Das Wasser gesammelt auf einer Entfernung von 1 Stunde vom Meere.	
1853.	Die *Insel Rottumeroog* (Nordsee).	
v. 17. August.	S. O. Nach einigen Tagen trocknen Wetters.	$^1/_{100}$ bis $^1/_{150}$ Mgrm.
	Das Wasser auf Zinkblech gesammelt, nachdem man den ersten Theil hatte abfliessen lassen.	

Zuletzt folgen hier noch etliche allgemeine Schlüsse aus den Versuchen.

Fast jedesmal fand ich im Wasser salpetersaure Salze, bisweilen bloss Spuren, einige Male hingegen in solcher Quantität, dass das salpetersaure Kali, das aus Alkohol auskrystallisirte, den grössten Theil der Salzmasse bildete. Nach der qualitativen Reaction und dem durch Abdampfung erhaltenen salpetersauren Kali zu schliessen, scheint es, dass die salpetersauren Salze in grösserer Quantität in Wasser sich finden, das in einem trockneren Sandboden vorkommt, weniger hingegen in demjenigen, welches sich in niedrigen thonigen und Torf enthaltenden Gegenden befindet, worin ich sie bisweilen gar nicht fand.

Aus den Proben, welche ihrer Klarheit, Farbenlosigund Schmackhaftigkeit wegen, als ausgezeichnete Trinkwasser bekannt waren, konnte ich im Allgemeinen die grösste Quantität Salpeter ausscheiden (obgleich diese Quantität nicht genau dem Gewichte nach bestimmt worden ist), einerlei ob das Wasser aus einer Stadt oder vom Lande war.

Ammon ist ebenfalls ein vielfach vorkommender Bestandtheil der niederländischen Wasser.

In sofern ich, ohne eigentliche Gewichtsbestimmung, darüber urtheilen konnte, scheint es, dass Ammon am meisten vorkommt in gefärbtem, alkalischen und weniger trinkbaren Wasser, bei weitem nicht so viel in wenig farblosem und sehr gutem trinkbaren Wasser.

Im Wasser des Niederländischen Bodens ist das Jod eine sehr verbreitete Substanz.

Die Quantität, welche ich davon gefunden habe, ist sehr verschieden, sie betrug in einigen Fällen $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_2$ bis beinahe 1 Milligrm. per Kilogrm.*); in den meisten aber weniger, und in einigen wurde kein Jod gefunden.

Obgleich das Wasser eines thonigen und Torf enthaltenden Bodens vorzüglich an den Meeresküsten, durchaus reicher an Jod ist, als das eines Sandbodens, so finden wir dort, wie aus den Tabellen erhellt, oft Ausnahmen in dieser Hinsicht.

Nach meinen Versuchen, bei welchen ich das Chlor bloss annährend bestimmte, scheint es, dass die Quantität Jod in keinem bestimmten Verhältnisse steht mit den vorkommenden Chlorverbindungen. Chatin meint dies auch bemerkt zu haben bei den Wassern Frankreichs, und glaubt vielmehr ein Verhältniss zu finden zwischen dem Jod- und dem Eisengehalt; weil er bei seinen Versuchen gefunden hat, dass der Jodgehalt im Wasser mit dem des Eisens zunahm. Chatin behauptet noch, dass alkalisches Wasser das Vermögen besitze, das Jod aus den Boden aufzunehmen. Da ich nun durchgehends in alkalischem Wasser von einem thonigen und Torf enthaltenden Boden, in welchem ausserdem ziemlich viel Eisen war, die grösste Quantität Jod angetroffen habe, so stimmen die Resultate meiner Untersuchungen in dieser Hinsicht mit Chatin's Ansichten überein.

Das Vorkommen des Jods ist, meines Bedünkens, in den niederländischen Wassern nicht blos abhängig von dem unmittelbaren Einflusse des Meeres. Im Wasser der Nordsee und ebenso in dem der Zuydersee fand ich nur einige Spuren von Jod, allenfalls weit weniger, als in dem der übrigen vom Meere entfernten Gegenden. Die Anwesenheit des Jods im Wasser des niederländischen Bodens hängt wahrscheinlich mehr von der Natur des Bodens selbst ab, in dem Sinne, dass, weil in einem alluvialen,

---

*) Bei diesen und folgenden Vergleichungen will ich bemerken, dass ich, wie gesagt, die gefundenen Zahlen nicht für ganz genau und richtig gehalten haben will.

an Pflanzenresten reichen Boden, gewöhnlich mehr Jod vorkommt, auch das Wasser, welches daraus entspringt, reicher an Jod ist, als das von anderen Formationen*).

An mehreren Orten von Niederland befindet sich Jod in der Luft.

Dieses erhellt aus der Untersuchung der Luft, so wie aus der des atmosphärischen Wassers.

Das Maximum des Jods in der Luft war annährend $^1/_{150}$ Milligrm. per 10000 Liter, das Minimum hingegen beinahe $^1/_{600}$ Milligrm.

Die Quantität des Jods im Regenwasser betrug bei einigen Versuchen, z. B. in den von Gröningen, Meppel und Amsterdam $^1/_{100}$ Milligrm. per 2 Kilogrm., also $^1/_{20}$ Milligrm. per 10 Kilogrm.; gewöhnlich war sie indessen geringer $^1/_{30}$, $^1/_{40}$ bis kaum $^1/_{100}$ Milligrm. per 10 Kilogrm. Nur einmal fand ich kein Jod, nämlich in 1 Kilogrm. Wasser von Arnheim.

Nach Chatin**) erreichte die Quantität Jod im Regenwasser zu Paris nicht selten $^1/_5$, $^1/_4$, $^1/_3$ bis selbst $^1/_2$ Milligrm. per 10 Kilogrm.

Die Windesrichtung, die Jahreszeit und die Nähe des Meeres scheinen keinen Einfluss zu haben auf das Vorkommen des Jods in der Atmosphäre.

Die Versuche mit der Luft zu Dalfsen, bei fortwährendem Ostwinde, und zu Gröningen, während es fror und der herrschende Wind, in Betreff dieser Stadt, ein Land-

*) Dass wirklich Jod im niederländischen Boden und in Pflanzen, die da wachsen, befindlich ist, folgte aus der Untersuchung von cultivirtem und uncultivirtem Sandboden von der Provinz Ober-Yssel, und von einem thonhaltigen Boden der nördlichen Küste der Provinz Gröningen; von verschiedenen Wasserpflanzen, als: *Menyanthes trifoliata* (aus der oberysselschen Vechte), *Veronica beccabunga, Nasturtium aquaticum* und *Oenanthe phellandrium* (aus den Umgebungen dieser Stadt); und von Landpflanzen, als: *Chaerophyllum sylvestre, Sambucus nigra, Spartium scoparium* und verschiedenen Sorten *Erica* (die letzteren zwei auf einem dürren Sandboden in der Provinz Drenthe gewachsen). Auch gab die Asche von Eichenholz, Buchweizen (von Sand- und Torfboden), Rapsstroh (von Thon-Boden in der Provinz Gröningen) und verschiedenen Sorten Torf, vorzüglich die lockeren, alle eine, bisweilen sehr intensive, Reaction auf Jod.

**) *Comptes rendus. Tom. XXXII, 669.*

wind genannt werden konnte, bei welchen Versuchen ich eine deutliche Reaction auf Jod erhielt, berechtigen zu diesem Satze, welcher übrigens noch bestätigt wird durch das zu verschiedenen Zeiten des Jahres gefallene Regenwasser. Dasjenige von Mastricht, Arnheim und anderen vom Meere entfernten Oertern, reagirte nicht weniger deutlich auf Jod als das von Rotterdam und Enkhuizen. Regenwasser am nämlichen Tage (17. August) gefallen an Oertern unmittelbar *am* oder *im* Meere gelegen (zu Enkhuizen und auf der Insel Rottumeroog) gab keine intensivere Reaction auf Jod, als das, welches am selben Tage in dieser Stadt gesammelt wurde.

Bei fortwährendem und anhaltendem Regen, bei derselben Hauptrichtung des Windes, nimmt der Jodgehalt des Regenwassers ab. Davon überzeugte ich mich u. a. während der letzten Hälfte des Monats August; denn indem 2 Kilogrm. Regenwasser vom 17. dieses Monats eine Reaction lieferten von etwa $^1/_{100}$ Milligrm., nahm diese bei den darauffolgenden Regentagen allmählich ab, bis sie im Wasser, das vom 28—31. dieses Monats fiel, nur $^1/_{400}$ Milligrm. betrug (Vergl. S. 276).

Das Jod ist also eine Substanz, die so wie Chlor und viele anderen Grundstoffe, obwohl beziehungsweise in geringerer Quantität, indessen sehr allgemein verbreitet vorkommt.

Im Wasser des Bodens und im Boden selbst möge das Jod gebunden sein an Alkali- oder Erdalkali-Metallen; in welchem Zustande es aber in der Atmosphäre vorkommt, *frei* oder *gebunden*, und woraus seine Anwesenheit zu erklären sei, darüber sind verschiedene Meinungen geäussert.

Chatin*) nimmt an, dass die Jodverbindungen nicht mechanisch durch die Winde oder den Luftstrom mit andern festen unorganischen oder organischen Stoffen fortgerissen werden, weil er bei seinen Versuchen kein Verhältniss, worin in solchem Falle das Jod zu diesen festen Stoffen stehen würde, bemerken konnte. Die Verbrennung

---

*) In *Comptes rendus l. c*

und gewisse unorganische oder organische Zersetzungen, können nach Chatin wohl eine gewisse Quantität Jod in die Luft bringen, allein die Hauptquelle dieses Stoffes in der Luft soll die freiwillige Entweichung des Jods aus dem Wasser sein. „Man lasse das Wasser in offenen Gefässen stehen,“ sagt Chatin, „und das Jod wird allmählich ganz verschwinden, wenn es süsses Wasser, theilweise wenn es Meerwasser ist.“

Netwald*) sagt, dass man in der Nähe von dem Jod und Brom enthaltenden Mineralbrunnen zu Hall, bei Kremsmünster, deutlich einen Geruch von Jod und Brom bemerkt, und dass sich aus dem Wasser, bei längerer Berührung mit der Luft, Jod entwickelt, wovon man sich überzeugt, wenn man ein Becherglas zur Hälfte mit dem Mineralwasser füllt, einen Streifen mit Stärke bestrichenes Papier in den oberen Theil bringt, und alsdann mit einer gläsernen Platte bedeckt, worauf nach einiger Zeit das Papier deutlich blau gefärbt wird.

Es ist bekannt, dass Jod sich sowohl in den Destillationsprodukten als in der Asche der Steinkohlen vorfindet.

Man weiss, dass der Sauerstoff der Atmosphäre, wenn er im charakteristischen Zustande ist, worin man ihn *Ozon* nennt, die Eigenschaft besitzt, das Jod nicht nur aus seinen Verbindungen frei zu machen, sondern sich auch damit verbinden zu können, zu einem Stoffe, der leicht flüchtig wird.

Jodverbindungen werden an der ganzen Erdoberfläche angetroffen und fortwährend sind sie dem zersetzenden Einflusse der mehr oder weniger ozonisirten Luft unterworfen, wodurch das Jod frei gemacht und in die Atmosphäre geführt werden kann.

Wenn man jodhaltiges Regenwasser ohne Zusatz von Kali destillirt, so wird man auch Jod im Destillat finden und dadurch die Ueberzeugung erlangen, dass Jod, wenn auch nicht in freiem Zustande, indessen in flüchtiger Verbindung anwesend ist.

---

*) Wittstein, Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. III, 164

Marchand*) ist einer anderen Meinung und nimmt an, dass das Jod in seinen natürlichen Verbindungen mit den Dünsten oder feinen Wassertheilchen aus dem Wasser sich erhoben und vom Winde fortgerissen werde, bis diese mit dem Regen, Hagel oder Schnee wieder niederfallen.

Dass in der Atmosphäre wirklich feste Stoffe sich befinden, lässt sich nicht leugnen. Küchensalz, Kalk und Schwefelsäure (wahrscheinlicherweise als Gyps), Salpetersäure, vermuthlich mit Ammon verbunden, fand ich immer im Regenwasser, so oft ich diese Stoffe suchte. In so weit ist gegen **Marchand**'s Meinung nichts einzuwenden, wiewohl es anderseits nicht wahrscheinlich ist, dass Jod, bei gleichzeitiger Anwesenheit des Ozons, in der Atmosphäre in seinen Verbindungen mit den Metallen existiren kann.

Gröningen, November 1854.

XLIV.
Ueber einige neue Verbindungen der Arsenäthyle.

Von

Dr. H. Landolt.

Arsenbiäthylsäure.

Das Kakodyl (Arsenbimethyl) **Bunsen**'s verbindet sich bekanntlich mit 3 At. O zu Kakodylsäure = As $(C_2H_3)_2 + O_3$. Auf ganz analoge Weise giebt auch das Arsenbiäthyl mit 3 At. O eine Säure, die Arsenbiäthylsäure = As $(C_4H_5)_2 + O_3$, und zwar bildet sich diese direct durch langsame Oxydation des Radicals. Lässt man eine weingeistige Lösung von Arsenbiäthyl an der Luft stehen, so nimmt die Flüssigkeit sehr bald eine saure Reaction

---

*) *Comptes rendus. Tom. XXXI,* 495.

an, der Geruch derselben wird bei fortschreitender Oxydation immer schwächer, bis er zuletzt ganz verschwindet, und verdunstet man sodann die rückständige Lösung auf dem Wasserbade, so bleibt die Arsenbiäthylsäure als blättrige Krystallmasse zurück. Die Krystalle können zwischen Papier gepresst werden, um sie von einer öligen Substanz, welche ihnen in kleiner Menge anhängt, zu befreien, jedoch muss diess schnell geschehen, da sie an der Luft leicht zerfliessen; nachher krystallisirt man die Verbindung aus Weingeist um. Um die Oxydation des Arsenbiäthyls zu beschleunigen, ist es vortheilhaft die weingeistige Lösung desselben in einer Flasche mit Sauerstoffgas zu schütteln, wobei eine beträchtliche Wärmeentwicklung stattfindet. Ohne Zweifel geht das Radical zuerst in Arsenbiäthyloxyd über, es ist jedoch unmöglich, die Oxydation so zu leiten, dass nur dieses erhalten wird. Eine Verbindung von Arsenbiäthyloxyd mit der Säure, entsprechend dem kakodylsauren Kakodyloxyd, scheint sich hier nicht zu bilden, so dass dieser Weg ganz gut eingeschlagen werden kann, um die reine Arsenbiäthylsäure darzustellen.

Lässt man Arsenbiäthyl einige Wochen in einem unvollkommen schliessenden Gefässe stehen, so gewinnt man die Säure ebenfalls in grossen tafelförmigen Krystallen, welche sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheiden.

Die Arsenbiäthylsäure kann auch auf dieselbe Weise erhalten werden, nach welcher Bunsen die Kakodylsäure dargestellt hatte. Das Arsenbiäthyl hat die Eigenschaft, die Oxyde der edlen Metalle sogleich zu reduciren, bringt man dasselbe unter einer Wasserschicht mit einem Ueberschuss von fein geriebenen Quecksilberoxyd zusammen, so scheidet sich unter Wärmeentwicklung metallisches Quecksilber aus, der Geruch verschwindet beinahe ganz, und in der Flüssigkeit findet sich arsenbiäthylsaures Quecksilberoxyd gelöst. Diese Verbindung kann dadurch zersetzt werden, dass man zu der Lösung derselben, nachdem sie filtrirt worden ist, so lange Arsenbiäthyl in kleinen Quantitäten setzt, als sich noch nach längerm Stehen metalli-

sches Quecksilber ausscheidet; dampft man hierauf ab, und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so wird durch Verdunsten dieses Auszuges die Arsenbiäthylsäure gewonnen. Es ist jedoch schwierig auf diese Weise die Säure ganz frei von Quecksilber zu erhalten, denn die Ausscheidung desselben aus dem obigen Salze scheint auch durch einen Ueberschuss von Arsenbiäthyl nicht ganz vollständig zu erfolgen. Folgende Methode, die Säure aus dem Salze abzuscheiden, ist der angegebenen vorzuziehen: Man versetzt die Lösung des arsenbiäthylsauren Quecksilberoxyds mit einem Ueberschuss von Barytwasser, wodurch alles Quecksilberoxyd ausgefällt wird, während sich arsenbiäthylsaurer Baryt bildet. Wird nun aus der Flüssigkeit, nachdem sie von dem Niederschlage abgegossen wurde, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäuregas entfernt und hierauf filtrirt, so erhält man eine Lösung des reinen Barytsalzes, welches durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zerlegt werden kann. Nach dem Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit bleibt die Arsenbiäthylsäure rein zurück.

Zur Darstellung der Säure mittelst Quecksilberoxyd kann natürlich auch ein schon theilweise oxydirtes Arsenbiäthyl angewandt werden.

Die Arsenbiäthylsäure entspricht im krystallisirten Zustande der Formel: $HO + AsAe_2O_3$. Dieselbe erscheint besonders, wenn sie sich aus dem Radical durch langsame Oxydation bildet, in Form von verhältnissmässig grossen, wasserhellen, glänzenden Blättchen; weniger hübsch erhält man sie durch Verdunsten ihrer wässrigen und weingeistigen Lösung. Die Krystalle reagiren sauer, sie sind an der Luft sehr zerfliesslich, vollkommen geruchlos, und besitzen einen anfangs schwach sauern, nachher bittern Geschmack. In Wasser und Weingeist sind dieselben äusserst leicht löslich, schwer löslich dagegen in Aether. Die Lösung der Säure treibt aus kohlensauren Alkalien augenblicklich Kohlensäure aus.

Die Arsenbiäthylsäure ist ebenso wie die Kakodylsäure eine sehr beständige Verbindung. Setzt man dieselbe in einem Röhrchen einer Temperatur von ungefähr

190° aus, so schmilzt sie erst zu einer öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, stärker erhitzt zersetzt sie sich unter Bildung von arseniger Säure und übelriechenden arsenhaltigen Produkten. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt sie mit fahler Flamme. Concentrirte Salpetersäure, so wie Königswasser wirken nicht auf die Arsenbiäthylsäure ein, eben so indifferent verhalten sich schwächere Reductionsmittel, wie schweflige Säure, schwefelsaures Eisenoxydul u. s. w. Nur phosphorige Säure reducirt die Verbindung beim Erwärmen, und es scheidet sich eine ölige, durchdringend riechende Flüssigkeit aus, wahrscheinlich Arsenbiäthyloxyd.

Bei der Analyse bietet die Säure einige Schwierigkeiten dar. Ihre leichte Zerfliesslichkeit, so wie der Umstand, dass sie einmal aufgenommenes Wasser nur sehr langsam wieder abgiebt, machen es schwer, dieselbe im Zustande vollkommener Trockenheit zu erhalten; der Kohlenstoffgehalt wurde daher meist etwas zu gering gefunden.

1) 0,543 Grm. Substanz gaben:
0,576 Grm. Kohlensäure = 28,09 p. C. Kohlenstoff.
0,352 „ Wasser = 7,20 „ Wasserstoff.

2) 0,434 Grm. Substanz gaben:
0,4345 Grm. Kohlensäure = 27,30 p. C. Kohlenstoff.
0,2710 „ Wasser = 6,94 „ Wasserstoff.

3) 0,364 Grm. Substanz gaben:
0,3560 Grm. Kohlensäure = 27,00 p. C. Kohlenstoff.
0,2335 „ Wasser = 7,11 „ Wasserstoff.

4) 0,4615 Grm. Substanz gaben:
0,433 Grm. Kohlensäure = 25,64 p. C. Kohlenstoff.
0,347 „ Wasser = 8,34 „ Wasserstoff*).

---

*) Beiläufig führe ich noch zwei Analysen einer Säure an, bei welchen sich neben dem Kohlenstoffgehalt auch der Wasserstoffgehalt vermindert zeigte.

0,414 Grm. Substanz gaben:
0,371 Grm. Kohlensäure = 24,44 p. C. Kohlenstoff.
0,239 „ Wasser = 6,40 „ Wasserstoff.

0,459 Grm. Substanz gaben:
0,410 Grm. Kohlensäure = 24,40 p. C. Kohlenstoff.
0,268 „ Wasser = 6,47 „ Wasserstoff.

Die Formel $HO + As(C_4H_5)_2O_3$ verlangt:

1 At.	Arsenik	75	45,18
8 „	Kohlenstoff	48	28,91
11 „	Wasserstoff	11	6,63
4 „	Sauerstoff	32	19,28
		166	100,00

Arsenbiäthylsaurer Baryt. Wird zu einer Lösung von Arsenbiäthylsäure Barytwasser gesetzt, und nachher der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäuregas ausgefällt, so bleibt nach dem Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit eine durchsichtige krystallinische Masse zurück. Diese Verbindung zerfliesst an der Luft und löst sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Hinterlassung von arsenigsaurer Baryterde.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches durch Erhitzen auf 120° noch nicht vollständig ausgetrieben werden kann. Die bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknete Verbindung gab bei der Analyse folgende Resultate.

1) 0,623 Grm. Substanz gaben:

0,2185 Grm. schwefelsauren Baryt = 23,03 p. C. Baryt.

2) 0,3225 Grm. Substanz gaben:

0,113 Grm. schwefelsauren Baryt = 23,01 p. C. Baryt.

3) 0,5235 Grm. Substanz gaben:

0,390 Grm. Kohlensäure = 20,32 p. C. Kohlenstoff.
0,256 „ Wasser = 5,43 „ Wasserstoff.

Diese Werthe stimmen mit:

2 At.	Baryt	153	22,87	p. C.
3 „	Arsenik	225	33,63	
24 „	Kohlenstoff	144	21,52	
35 „	Wasserstoff	35	5,24	
14 „	Sauerstoff	112	16,74	
		669	100,00	

Hieraus ergiebt sich die Formel: $2BaO, HO + 3AsAe_2O_3 + 4aq$.

Ohne Zweifel entsteht beim Sättigen von Arsenbiäthylsäure mit Barytwasser das neutrale Salz $= BaO, AsAe_2O_3$; entfernt man jedoch, wie dies bei der Darstellung des obigen Salzes geschah, den Ueberschuss von Baryt durch Einleiten von Kohlensäuregas, so wird dadurch zugleich

der neutralen Verbindung $\frac{1}{3}$ des Baryts entzogen und es resultirt auf diese Weise das Salz: $2BaO, HO + 3AsAe_2O_3$.

Arsenbiäthylsaures Silberoxyd. Setzt man zu Arsenbiäthylsäurelösung salpetersaures Silberoxyd, so entsteht ein flockiger, intensiv gelb gefärbter Niederschlag. An dieser Reaction, so wie noch besonders daran, dass der Niederschlag schon in einer geringen Menge von Ammoniak löslich ist, kann die Arsenbiäthylsäure leicht erkannt werden. Trägt man ferner in eine Lösung der Säure frisch gefälltes Silberoxyd ein, so wird dasselbe nicht aufgenommen, sondern verwandelt sich ebenfalls in einen gelben unlöslichen Körper. Die Silberverbindung ist sehr unbeständig, sie färbt sich schon nach einigem Stehen dunkel, besonders leicht beim Erwärmen, und im trocknen Zustande stellt dieselbe ein schwarzes, amorphes Pulver dar, welches von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, von concentrirter aber unter Zersetzung gelöst wird. Beim Erhitzen stösst der Körper übelriechende Dämpfe aus, welche sich an der Luft bisweilen von selbst entzünden, als Rückstand bleibt Arsensilber.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung scheint nicht constant zu sein, oder sie wird durch deren leichte Zersetzbarkeit sehr verändert. Mehrere Silberbestimmungen, welche mit Substanz von verschiedenen Bereitungen her ausgeführt wurden, gaben sehr abweichende Resultate; dieselben schwankten zwischen 28,6 und 56,7 p. C. Ag.

Mit den andern Basen bildet die Arsenbiäthylsäure ebenfalls Verbindungen, welche ich jedoch noch nicht näher untersucht habe. Fügt man eine Lösung der Säure zu Eisenchlorid, so scheidet sich nach einiger Zeit ein brauner pulverförmiger Niederschlag aus, der in Salzsäure sehr schwer löslich ist. Mit essigsaurem Bleioxyd entsteht ein weisser, mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein blass grünlicher, und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ebenfalls ein weisser, in verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag. Arsenbiäthylsaures Quecksilberoxyd stellt eine krystallinische, sehr leicht zerfliessliche Salzmasse dar.

Arsenbiäthyl und Quecksilberchlorid.

Giesst man in eine weingeistige Lösung von Arsenbiäthyl nach und nach eine verdünnte weingeistige Sublimatlösung, so entsteht ein bleibender weisser Niederschlag, während zugleich die Flüssigkeit einen unerträglichen Geruch annimmt, welcher den des reinen Arsenbiäthyls bei weitem übertrifft. Dieser Geruch verschwindet allmählich, wenn mit dem Zusetzen der Sublimatlösung fortgefahren wird, und erhitzt man nun die Flüssigkeit, nachdem sie ganz geruchlos geworden ist, auf dem Wasserbade, so wird sie klar und beim Erkalten scheidet sich hierauf eine grosse Menge eines weissen krystallinischen Pulvers aus. Neben diesem Pulver treten noch zwei andere Körper auf; der eine setzt sich, so lange die Flüssigkeit noch warm ist, am Boden des Gefässes als schwere ölige Tropfen ab, welche in der Kälte zu einer harten, spröden, amorphen, grünlich-grauen Masse erstarren; der andere von diesen Körpern wird gewonnen, wenn man die Flüssigkeit, nachdem sie ganz erkaltet ist und sich die oben erwähnte krystallinische Substanz vollständig ausgeschieden hat, bis beinahe zur Trockniss verdunstet. Es bleibt dann ein in farblosen Nadeln krystallisirbares Salz zurück. Von diesen beiden letztern Körpern habe ich zu geringe Mengen erhalten, um damit Analysen vornehmen zu können, und ich muss mich vorläufig nur auf das zuerst angeführte weisse krystallinische Pulver beschränken.

Diese Verbindung enthält ausser Arsenbiäthyl noch Quecksilber und Chlor, und zwar ist das Quecksilber als Oxyd oder Chlorid vorhanden. Dieselbe ist vollkommen geruchlos, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in kochendem; von Weingeist wird sie ebenfalls sehr schwer gelöst. Verdünnte Salpetersäure wirkt darauf nicht ein, concentrirte zerstört sie. Beim Erhitzen findet Bildung von Sublimat und flüchtigen arsenhaltigen Produkten statt.

Die Quecksilberbestimmung geschah auf die Weise, dass man die Substanz in heissem Wasser löste und in die warme Lösung Schwefelwasserstoffgas leitete. Der Niederschlag wurde, um mit Sicherheit alles Quecksilber als Einfach-Schwefelquecksilber zu erhalten, mit Salzsäure

und chlorsaurem Kali oxydirt und hierauf nochmals mit Schwefelwasserstoffgas gefällt.

Zur Chlorbestimmung wurde die Verbindung mit kohlensaurem Natron-Kali zusammengeschmolzen, die Masse sodann in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt.

1) 0,770 Grm. Substanz gaben:
0,2015 Grm. Kohlensäure = 7,14 p. C. Kohlenstoff.
0,1635 „ Wasser = 2,36 „ Wasserstoff.
2) 0,812 Grm. Substanz gaben:
0,1960 Grm. Kohlensäure = 6,58 p. C. Kohlenstoff.
0,1625 „ Wasser = 2,21 „ Wasserstoff.
3) 0,449 Grm. Substanz gaben:
0,317 Grm. Einfach-Schwefelquecksilber = 60,87 p. C. Quecksilber.
4) 0,2213 Grm. Substanz gaben:
0,165 Grm. Chlorsilber = 18,43 p. C. Chlor.
5) 0,451 Grm. Substanz gaben:
0,318 Grm. Chlorsilber = 17,42 p. C. Chlor.

Diese Resultate stimmen am besten mit:

1 At.	Arsenik	75	11,16	p. C.
8 „	Kohlenstoff	48	7,15	
10 „	Wasserstoff	10	1,49	
4 „	Sauerstoff	32	4,76	
4 „	Quecksilber	400	59,57	
3 „	Chlor	106,5	15,87	
		671,5	100,00	

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel: $4HgO, AsAe_2Cl_3$ *) = Dreifach-Chlorarsenbiäthyl-Quecksilberoxyd.

Die Bildung dieser Verbindung lässt sich durch ein Schema nicht angeben, indem ausser derselben, wie oben angeführt, bei der Einwirkung von Arsenbiäthyl auf Sublimat noch 2 andere Körper entstehen, deren Zusammensetzung aber unbekannt ist.

*) Bunsen erhielt durch Einwirkung von Kakodylsäure auf Sublimat eine ähnliche Verbindung, nämlich: $2HgO, AsMe_2Cl_3 + HO$.
Eine andere Formel, welche ebenfalls obiger procentischer Zusammensetzung entspricht, ist folgende: $HgO, AsAe_2O_3 + 3HgCl$. Ich ziehe indess die zuerst angegebene vor.

Arsentriäthyl und Quecksilberchlorid.

Wird zu einer weingeistigen Lösung von Arsentriäthyl ne verdünnte weingeistige Sublimatlösung in kleinen ortionen gesetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, elcher sich anfangs beim Umrühren wieder auflöst; zu leicher Zeit nimmt der Geruch der Flüssigkeit immer ıehr und mehr ab. Die Einwirkung ist beendigt, wenn in Tropfen des Gemisches, in eine frische Lösung von)uecksilberchlorid gebracht, darin keinen Niederschlag nehr erzeugt, es ist alsdann alles freie Arsentriäthyl verchwunden. Erhitzt man nun die trübe Flüssigkeit auf lem Wasserbade, bis sie klar geworden ist, und lässt ıierauf erkalten, so scheidet sich an den Wänden des Geässes eine voluminöse Masse von weissen Nadeln ab. liese können auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Vasser oder Weingeist ausgewaschen und zuletzt zwischen apier getrocknet werden. In der Flüssigkeit bleibt noch in anderes Salz gelöst, welches jedoch noch nicht näher ntersucht werden konnte.

Die erwähnten weissen Krystalle enthalten Arsentrihyl, Quecksilber und Chlor; durch Ammoniak wird aus er Lösung derselben schwarzes Quecksilberoxydul gefällt. ie Verbindung stellt im trocknen Zustande sehr leichte, ɔllkommen geruchlose, seidenglänzende Nadeln dar; dielben sind in heissem Wasser und in heissem Weingeist emlich leicht löslich, beim Erkalten scheidet sich jedoch ɜr grösste Theil wieder aus. Beim Erhitzen in einem öhrchen schmilzt das Salz und sublimirt in weissen ämpfen unter theilweiser Zersetzung. Wird dasselbe auf latinblech erhitzt, so verbrennt es mit fahler Flamme.

Das Quecksilber und Chlor wurden auf dieselbe Weise ie bei der vorigen Verbindung bestimmt.

1) 0,549 Grm. Substanz gaben:

0,336	Grm. Kohlensäure	=	16,59	p. C. Kohlenstoff.
0,210	„ Wasser	=	4,24	„ Wasserstoff.

2) 0,654 Grm. Substanz gaben:

0,4090	Grm. Kohlensäure	=	17,05	p. C. Kohlenstoff.
0,2725	„ Wasser	=	4,63	„ Wasserstoff.

3) 0,2145 Grm. Substanz gaben:

0,120 Grm. Einfach-Schwefelquecksilber = 48,22 p. C. Quecksilber.

4) 0,6155 Grm. Substanz gaben:

0,3360 Grm. Einfach-Schwefelquecksilber = 47,06 p. C. Quecksilber.

0,4075 Grm. Chlorsilber = 16,37 p. C. Chlor.

5) 0,210 Grm. Substanz gaben:

0,146 Grm. Chlorsilber = 17,19 p. C. Chlor.

Diese Werthe nähern sich am meisten den folgenden:

1 At.	Arsenik	75	17,00
12 „	Kohlenstoff	72	16,33
15 „	Wasserstoff	15	3,40
1 „	Sauerstoff	8	1,82
2 „	Quecksilber	200	45,35
2 „	Chlor	71	16,10
		441	100,00

Hiernach wäre die Verbindung: Chlorarsentriäthyl-Quecksilberoxydul = $Hg_2O, AsAe_3Cl_2$ *).

Bromarsentriäthyl.

Man erhält diese Verbindung direct, indem man eine weingeistige Lösung von Arsentriäthyl so lange mit weingeistiger Bromlösung vermischt, bis die Flüssigkeit einen schwachen Geruch nach Brom annimmt. Dampft man sodann auf dem Wasserbade ab, so entweicht der Ueberschuss von Brom und es bleibt eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse zurück. An der Luft zerfliessen diese Krystalle sehr bald, sie sind in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich. Der Geschmack derselben ist bitter, der Geruch ist nicht sehr intensiv, reizt aber stark zum Niesen. Durch Chlor oder Salpetersäure wird aus dem Bromarsentriäthyl sogleich Brom aus-

*) Da während der Darstellung dieser Verbindung die Luft von der Flüssigkeit nicht abgehalten wurde, und man also annehmen kann, dass dabei ein Theil des Arsenäthyls sich zu Oxyd oxydirte, so erklärt sich die Bildung des Körpers dadurch, dass 1 At. Arsenäthyl ($AsAe_3$) gemeinschaftlich mit 1 At. Arsentriäthyloxyd ($AsAe_3O_2$) auf 4 At. HgCl einwirkten, wodurch 2 At. $Hg_2O, AsAe_3Cl_2$ resultiren mussten.

eschieden; übergiesst man es mit concentrirter Schwelsäure, so entwickeln sich bromwasserstoffsaure Dämpfe. eim Erhitzen schmilzt die Verbindung und verbrennt mit eisser Flamme.

1) 0,533 Grm. Substanz gaben:

0,6415 Grm. Bromsilber = 49,34 p. C. Brom.

2) 0,430 Grm. Substanz gaben:

0,476 Grm. Bromsilber = 49,39 p. C. Brom.

1 At:	Arsenik	75	23,29
12 „	Kohlenstoff	72	22,36
15 „	Wasserstoff	15	4,66
2 „	Brom	150	49,69
		322	100,00

Formel: $AsAe_3Br_2$.

Chlorplatin-Chlorarsenäthylium.

Versetzt man eine Lösung von Chlorarsenäthylium it Platinchlorid, so scheiden sich, wenn die Flüssigkeit ıncentrirt ist, nach einiger Zeit kleine organgegelbe rystalle in bedeutender Menge ab. Werden verdünnte ösungen angewandt, so erhält man die Krystalle erst ırch Abdampfen. Dieselben können auf einem Filter gemmelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und hierauf rischen Papier getrocknet werden.

Diese Doppelverbindung ist in kaltem Wasser sehr hwer löslich, in kochendem löst sie sich mit gelber arbe und scheidet sich beim Erkalten beinahe vollständig ieder aus. Von verdünnter Salzsäure wird sie nicht aufenommen, concentrirte löst sie beim Erwärmen und aus ieser Lösung krystallisirt das Salz beim Abkühlen nicht ieder heraus. Werden die Krystalle an der Luft erhitzt, verbrennen sie und hinterlassen nach längerem Glühen ines Platin.

1) 0,440 Grm. Substanz gaben beim Glühen:

0,108 Grm. Platin = 24,55 p. C.

2) 0,1665 Grm. Substanz gaben:

0,042 Grm. Platin = 24,70 p. C.

1	At:	Arsenik	75	18,93
16	„	Kohlenstoff	96	24,23
20	„	Wasserstoff	20	5,05
3	„	Chlor	106,5	26,88
1	„	Platin	98,7	24,91
			396,2	100,00

Formel: $AsAe_3Cl + PtCl_2$.

Bromarsenäthylium.

Diese Verbindung wurde durch Sättigen einer Lösung von Arsenäthyliumoxyd mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Nach dem Abdampfen bleibt eine weisse Salzmasse zurück, welche an der Luft sehr leicht zerfliesst. Das Bromarsenäthylium ist vollkommen geruchlos, von bitterm Geschmack und sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Gegen Salpetersäure, Schwefelsäure und gegen die Lösungen der verschiedenen Metalle verhält sich dasselbe ganz wie Bromkalium.

1) 0,295 Grm. Substanz gaben:

0,207 Grm. Bromsilber = 29,83 p. C. Brom.

2) 0,1845 Grm. Substanz gaben:

0,129 Grm. Bromsilber = 29,75 p. C. Brom.

1	At:	Arsenik	75	27,68
16	„	Kohlenstoff	96	35,42
20	„	Wasserstoff	20	7,38
1	„	Brom	80	29,52
			271	100,00

Formel: $AsAe_4Br$.

XLV.

Ueber die Constitution des Kreosots aus Kohlentheer.

Von

Williamson.

(Chem. Gaz. 1854, No. 287 p. 376.)

Vor einigen Jahren wurde von den Chemikern die Frage erörtert, ob der eigenthümliche, von Reichenbach

als Kreosot beschriebene und nachmals durch Ettling und Andere analysirte Körper wirklich existire oder ob die ihm beigelegten Eigenschaften nicht vielleicht richtiger dem Phenylhydrat zukämen, welches man wenigstens aus einer Sorte käuflichen Kreosots durch blosse Destillation in sehr reinem Zustande erhalten kann und die bemerkenswerthen antiseptischen Eigenschaften in ausgezeichneter Weise besitzt.

Um etwas Licht über diese Frage zu verbreiten, unternahm Herr Fairlie eine Untersuchung derjenigen Antheile des Kohlentheer - Kreosots, welche einen höhern Siedepunkt als das Phenylhydrat besitzen. Das Resultat davon ist, dass in dem rohen Kreosot ein dem Phenylhydrat homologer Körper vorhanden ist, dessen Zusammensetzung die des nächst höhern Gliedes in der Phenylreihe ist und mit dem Namen *Kresylhydrat* bezeichnet werden mag.

Einige Sorten des käuflichen Kreosots enthalten grössere Mengen dieses Hydrats als andere und man bereitet es aus ihnen am vortheilhaftesten, indem man den zwischen 200—220° C. siedenden Antheil viele Male der fractionirten Destillation unterwirft. Man erhält dann das Kresylhydtat als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 203° C. Siedepunkt und der Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$. Sie gleicht in den meisten Eigenschaften dem Phenylhydrat, kann aber von diesem leicht unterschieden werden durch ihre völlige Unlöslichkeit in wässrigem Ammoniak.

Mischt man Kresylhydrat allmählich mit Schwefelsäure, so wird es schön rosenroth und es entsteht Kresylschwefelsäure.

Die Einwirkung der Salpetersäure, namentlich der concentrirten, ist äusserst heftig, meist explosiv, wenigstens bei gewöhnlicher Lufttemperatur. Bringt man aber künstlich erkältete Salpetersäure und Kresylhydrat tropfenweis unter stetem Umrühren zusammen, so bildet sich eine rothe Lösung, welche verdünnt und durch kohlensaures Kali neutralisirt orangerothe nadelförmige Krystalle absetzt, die leichter in Wasser löslich sind, als das pikrin-

salpetersaure Kali und die Zusammensetzung $\dot{K}C_{14}\frac{H_4}{(NO_4)_3}$ haben.

Die darin enthaltene Säure ist also homolog der Pikrinsäure. Man erhält sie auch, wenn mit Harnstoff vermischte alkoholische Lösung des Kresylhydrats mit Salpetersäure in Wechselwirkung gesetzt wird. Als indess dieser Versuch in etwas grösserem Maassstabe angestellt wurde, so erhitzte sich die Mischung und das Ganze wurde durch eine sehr heftige Explosion zerstört.

Verdünnte Salpetersäure verwandelt Kresylhydrat in eine braune theerartige Masse, aus welcher keine bestimmt charakterisirte Substanz zu erhalten ist.

Mit Fünffach-Chlorphosphor zersetzt sich das Kresylhydrat auf dieselbe Art wie Phenylhydrat und es entstehen, wie Scrugham (s. dies. Journ. LXII, 365) fand, ein phosphorsaures Salz und eine Chlorverbindung.

Lässt man das phosphorsaure Salz des Kresyls in alkoholischer Lösung auf essigsaures Kali wirken, so bildet sich ein eigenthümlicher ölartiger Körper von ganz verschiedenem Geruch von dem des Hydrats und leicht durch Kali in essigsaures Salz und Kresylat zersetzbar. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt, wenn das phosphorsaure Salz mit Aetherkali destillirt wird, man erhält alsdann Aethyl-Kresylat.

Bei den zahlreichen Destillationen, welche Behufs der Reinigung des Kresylhydrats vorgenommen wurden, machten sich Erscheinungen bemerkbar, welche vermuthen liessen, dass entweder durch die Destillation selbst oder durch einige dieselbe begleitende Umstände eine Veränderung in der Zusammensetzung eintritt. Denn

1) es bildete sich ein theerartiger Rückstand aus einer farblosen klaren Flüssigkeit,

2) es entstand im Beginn der Destillation etwas Wasser, obwohl die Substanz kein solches enthielt,

3) es erniedrigte sich allmählich der Siedepunkt der ganzen Flüssigkeit.

Es scheint demnach, als ob der Sauerstoff der Luft nach und nach das Kresylhydrat zu Phenylhydrat zersetze.

Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, wurde die Destillation in einer Atmosphäre reinen Wasserstoffgases vorgenommen und es zeigte sich in einer grossen Anzahl Destillationen, dass die Flüssigkeit im Wasserbad bei niedrigerer Temperatur kochte als in atmosphärischer Luft. Die Differenz betrug ungefähr 2° C. ohne eine Aenderung des Drucks auf die Oberfläche der siedenden Flüssigkeit. Etwas Aehnliches war auch beim Phenylhydrat und andern Flüssigkeiten bemerkbar.

Anm. d. Redact. Wenn die Elementaranalyse nicht so stark differirte, so könnte man glauben, dass Kresylhydrat dasselbe wäre wie Kapnomor, denn des letzteren Eigenschaften stimmen nach Völckel (s. dies. Journ. LX, 73) gut mit denen des erstern überein: die rothe Färbung mit Schwefelsäure, die Unlöslichkeit in Kalilauge, oder Siedepunkt. Die Eigenschaft, bei erneutem Umdestilliren sich zu färben schreibt Völckel dem Kreosot zu, aber bei dieser Zersetzung erhöhte sich der Siedepunkt des Rückstandes, während er nach Will. sich erniedrigt.

XLVI.

Einige neue Derivate des Chloroforms.

Von

A. W. Williamson.

(Chem Gaz. 1854. No. 285 p. 337.)

Man kann bekanntlich die Zersetzung von HCl mit $\dot{K}\dot{H}$ entweder so erklären, dass Wasserstoff des Chlorwasserstoffs sich gegen Kalium des Kalihydrats austauscht, oder so, dass Chlor einerseits die Gruppe $\ddot{H}$ andererseits ersetzt: $\overset{\frown}{\begin{matrix} H & \dot{K} \\ Cl & \dot{H} \end{matrix}}$ oder $\begin{matrix} H & \dot{K} \\ Cl & \dot{H} \end{matrix}\Big\}$ Die letztere Annahme soll durch einige Versuche von Kay nachdrücklich unterstützt

werden. Derselbe hat nämlich mittelst Aethernatron und Chloroform eine Verbindung erhalten, in welcher 3 Atome Chlor des Chloroforms durch 3 Atome einer Verbindung ersetzt sind, welche Will. Aethylüberoxyd nennt, und die aus $C_4H_5O_2$ bestehen würde. Die Zersetzung findet nach unsern gewöhnlichen Formeln so statt: $3.\dot{N}aC_4H_5O$ und $C_2HCl_3 = 3NaCl$ und $C_{14}H_{16}O_6 = C_2H\begin{cases}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\\C_4O_5O_2\end{cases}$. Augenscheinlich kann man auch annehmen, das C_2HCl_3 sein Chlor gegen Sauerstoff aus dem Natron ausgetauscht und sich in Ameisensäure, C_2HO_3, verwandelt hat, welche sich mit 3 Atomen Aethyloxyd zu der neuen Verbindung, basisch ameisensaurer Aether, verband.

Um die neue Verbindung darzustellen, wurden die beiden Substanzen zusammengebracht, wobei heftige Wärmeentwicklung eintrat, und das Destillat der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhielt ein wenig Produkt zwischen 50—60° C. (Aether) viel zwischen 77—78° C. (Alkohol) und ein wenig (1/6 ungefähr) zwischen 145—145,3°. Statt trocknes Aethernatron anzuwenden wurde in einem andern Versuche so verfahren: absoluter Alkohol wurde mit Natrium gesättigt und Chloroform zugesetzt, so dass die Flüssigkeit jedoch alkalisch blieb, dann wieder Natrium und so fort. Das Destillat, welches man zuerst erhielt, wurde mit Natrium behandelt und der Rückstand in der Retorte mit Chloroform destillirt. Beide Destillate wurden dann vermischt und wieder destillirt. So erhielt man ähnliche Produkte wie vorher und das eine von constant 146° C. Siedepunkt.

Diese letzte Verbindung ist farblos, nur wenig in Wasser löslich, riecht stark aromatisch, entzündet sich leicht, hat 0,8964 spec. Gew. und gab bei der Analyse die Formel $C_{14}H_{16}O_6$, womit die Dampfdichte übereinstimmt. Bei —18° C. bleibt sie flüssig.

Setzt man zu dieser Verbindung Phosphorchlorid PCl_5, so scheidet sich eine schwere Flüssigkeit von dem Geruch des Chloroforms aus. Erhitzt man längere Zeit ihre alkoholische Lösung mit Kalihydrat in Stücken, so bildet

sich etwas Ameisensäure. Trocknes Chlorwasserstoff wird von ihr absorbirt und es entsteht eine braune neutrale Flüssigkeit, die bei 20° C. zu sieden beginnt und bis 100° in drei Theilen aufgefangen wurde. Leitet man mehr Chlorwasserstoff (der Vf. giebt 2 Atome an) in die Verbindung, so entsteht eine saure Flüssigkeit, die beim Erhitzen zuerst das freie Chloswasserstoff verliert; zwischen 55—60° C. ging ungefähr 1/3, zwischen 60—70° C. 1/4, zwischen 70—80° 1/6 und der Rest zwischen 80 u. 88° über.

Das niedrigste Destillat, mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen und dann über Chlorcalcium destillirt, kochte bei 55,5° C. und hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{10}$. Das eben so behandelte Destillat von 60—70° lieferte ebenfalls eine Flüssigkeit von 56° Siedepunkt.

Um die Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$ in reichlicherer Menge zu gewinnen, wurden 12 Unzen festes Kalihydrat und 20 Unzen Aetzkalk mit 3 Pinten absolutem Alkohol 6—7 Stunden destillirt, dann 6 Unzen Chloroform nach und nach hinzugefügt und wiederum 2 Stunden destillirt. Hierauf wurde die Flüssigkeit völlig abdestillirt und dieselbe der fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Art wurde mehr von der Substanz erhalten, die bei 146° C. siedete.

Als der Vf. versuchte, die Verbindungen $C_2HCl_2\dot{A}e$ und $C_2HCl\dot{A}e_2$ mittelst überschüssigen Chloroforms und Aethernatrons darzustellen, erhielt er nur die obengenannte, Chloroform und Alkohol.

Eine Verbindung aus Fuseläthernatron mittelst Chloroform, die der Aethylverbindung analog ist, gelingt ebenfalls darzustellen und sie siedet zwischen 260—270°, lässt sich aber nicht so gut reinigen, weil sie bei wiederholter Destillation selbst im Wasserstoffgas sich grösstentheils zersetzt.

XLVII.
Einwirkung der Haloidverbindungen des Aethyls und Amyls auf einige Pflanzenalkaloide.

Von

H. How.

(Chem. Gaz. 1854. No. 285, 321. No. 286, 341. No. 287, 365.)

In Anschluss an seine frühern Versuche (s. dies. Journ. LIX, 489) hat der Vf. weiterhin das Verhalten des Jodäthyls gegen Papaverin, Narcotin, Cotarnin und Strychnin und des letztern gegen Chloramyl untersucht und dabei folgende Resultate erhalten.

Papaverin und *Jodäthyl.* Uebergiesst man in einer Röhre Papaverin mit Weingeist und Jodäthyl und erhitzt die zugeschmolzene Röhre längere Zeit im Wasserbade, so erhält man eine Lösung, aus welcher beim Erkalten nichts krystallisirt, die aber, wenn man einen grossen Antheil von Jodäthyl abdestillirt, zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese ist (im Gegensatz zum Papaverin) leicht löslich in heissem Wasser und liefert aus absolutem Alkohol rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $C_{40}H_{22}NO_8J$. Werden die trocknen Krystalle 100° C. ausgesetzt, so färben sie sich braun; aus ihrer Lösung fällt Ammoniak Papaverin, welches sich durch sein Verhalten gegen $\dot{H}\tilde{S}$ und gegen Salpetersäure hinlänglich kenntlich macht.

Bei der Zersetzung des Papaverins mit Jodäthyl unter Anwesenheit wässerigen Weingeists geschah die Bildung des Jodwasserstoff-Papaverins unter Bildung von Weingeist $C_{40}H_{21}NO_8, C_4H_5J$ und $2\dot{H} = C_{40}H_{21}NO_8HJ$ und $C_4H_6O_2$. Ob aber bei Ausschluss jeglichen Wassers, wobei sich ebenfalls das Jodwasserstoffsalz bildete, die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich ging $C_{40}H_{21}NO_8, C_4H_5J$ und $C_4H_6O_2 = C_{40}H_{21}NO_8HJ$ und $2.C_4H_5O$, wagt der Vf. nur zu

muthmassen, nicht zu entscheiden, da die geringe Menge der in Arbeit genommenen Substanzen die Auffindung des Aethers sehr erschwerte.

Narcotin und Jodäthyl. Das Verhalten des Narcotins gegen Jodäthyl ist dem des Papaverins sehr ähnlich. Fein pulverisirtes Narcotin mit absolutem Alkohol und Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre ungefähr 20—30 Minuten bis 100° erhitzt, liefert eine Lösung, aus welcher beim Erkalten vierseitige Prismen auskrystallisiren. Diese sind unverändertes Narcotin. Die Mutterlauge aber enthält das Jodwasserstoff-Narcotin, welches aus Alkohol, Wasser und Aether nicht krystallisirt zu erhalten war. Der Vf. stellte daher aus der wässrigen Lösung mittelst salpetersauren Silberoxyds und Chlorwasserstoffsäure die salzsaure Verbindung dar und mit dieser ein Platindoppelsalz, welches aus sehr verdünnter Lösung als gelbes amorphes Pulver sich ausschied, 15,58 p. C. Platin enthielt, also der Formel $C_{46}H_{25}NO_{14}HCl + PtCl_2$ entsprach.

Cortarnin und Jodäthyl. Behandelt man Cotarnin wie die beiden vorher genannten Alkaloide und destillirt den Ueberschuss von Alkohol und Jodäthyl ab, so erhält man eine rothbraune, ölige, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem unlösliche Masse, welche unter keinen Umständen krystallisirt. Sie ist das Jodwasserstoff-Cotarnin und giebt auf analoge Art wie Narcotin ein Platindoppelsalz, welches der Formel $C_{26}H_{13}NO_6HCl + PtCl_2$ entspricht.

Die Bildung der jodwasserstoffsauren Salze der drei Alkaloide bei Anwesenheit von Wasser beruht möglicher Weise auf der Wechselwirkung zwischen Jodäthyl und Wasser, welche nach Frankland bei 150° C. die Bildung von Aether und Jodwasserstoffsäure hervorruft. Und vielleicht bewirkt die Anwesenheit einer Basis jene Zersetzung auch bei niedrigerer Temperatur.

Strychnin und Jodäthyl. Behandelt man Strychnin mit Jodäthyl und Alkohol in einem verschlossenen Rohre bei 100°, so scheidet sich nach 20 Minuten ein schweres krystallinisches Pulver aus und die Reaction ist beendet, wenn das Pulver sich völlig in siedendem Wasser löst. Beim Erkalten erhält man seidenglänzende weisse Krys-

talle, die bei 100^0 getrocknet die Zusammensetzung $C_{46}H_{27}N_2O_4J$ haben, in 100 Th.:

	Gefunden.	Berechnet.
C	56,27	56,31
H	5,60	5,50
O		6,55
N		5,71
J	25,98	25,93

also die *Jodwasserstoff*verbindung des *Aethylstrychnins* sind $C_{42}{}^{H_{21}}_{C_4H_5}N_2O_4HJ$ *). Die Krystalle sind wasserfrei, in 50—60 Th. kochenden und in 170 Th. Wassers von $+15^0$ C., ebenfalls in rectificirtem Weingeist löslich, unveränderlich an der Luft, schmelzen jenseits 100^0 und schwärzen sich unter Ausstossung eines dicken alkalischen Dampfes von widerlichem Geruch und Bildung eines gelben Sublimats. Durch Alkalien wird diese Jodverbindung nicht zersetzt, aber aus ihrer Lösung gefällt. Dagegen wird durch Silberoxyd die Basis abgeschieden, deren Eigenschaften später angeführt werden sollen.

Die Aethylstrychninsalze zeichnen sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie krystallisiren und rein erhalten werden können.

Die *salpetersaure* Verbindung, welche ebenfalls wasserfrei ist, erhält man durch Zersetzung der vorigen mittelst warmer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in schönen farblosen Prismen, die so wenig in kaltem Wasser löslich sind, dass man die Basis mit einigen Tropfen Salpetersäure aus Lösungen fällen kann. Sie bestehen aus $C_{46}H_{26}N_2O_4H\dot{\ddot{N}}$.

Die *chromsauren* Salze der Basis entstehen beim Vermischen ihrer Salzlösungen mit $\dot{K}\dddot{Cr}$ oder $\dot{K}\dddot{Cr}_2$. Das *saure* chromsaure Aethylstrychnin scheidet sich in schönen goldgelben Tafeln aus concentrirten, in Büscheln von Na-

---

*) Später (s. weiter unten) betrachtet der Vf. die Verbindungen des Strychnins mit Alkoholradicalen anders und darnach würde diese Formel als Jodverbindung eines Radicals Aethylstrychniums so lauten $\left.\begin{matrix}C_{42}H_{22}NO_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NJ$. D. Redact.

deln aus verdünnten Lösungen aus. Es ist wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser löslich und besteht lufttrocken aus $C_{46}H_{26}N_2O_4\dot{H}\dddot{Cr} + \dot{H}\dddot{Cr} + 2\dot{H}$, bei 100° verliert es 2 Atome Wasser. Es ist also nicht analog dem $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ ein wasserfreies Salz. Das *neutrale* chromsaure Salz scheidet sich selbst aus verdünnten Lösungen in kurzen gelben Prismen aus.

Das *Platindoppelsalz* fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der chlorwasserstoffsauren Basis als dicker gelber Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird, aus verdünnten Lösungen sogleich in sternförmigen Gruppen wasserfreier Nadeln $C_{46}H_{27}N_2O_4Cl + PtCl_2$.

Die *salzsaure* Verbindung bildet sehr lösliche Nadeln und giebt mit Sublimat einen krystallinischen Niederschlag mit Goldchlorid glänzende Prismen, die *schwefelsaure* ist weniger löslich, die *essigsaure* unkrystallisirbar.

Das neutrale *kohlensaure Salz* des Aethylstrychnins ist von geringer Beständigkeit, es zerlegt sich beim Abdampfen zum grossen Theil, indem die Flüssigkeit röthlichgelb wird und weisse Flocken sich ausscheiden, die eine neue Basis zu sein scheinen.

Das *saure kohlensaure* Salz ist etwas beständiger und liefert beim Verdampfen im Vacuo oder Wasserbad eine grösstentheils farblose krystallinische Masse, die, obwohl nicht zerfliesslich, doch äusserst leicht in Wasser, auch in absolutem Alkohol löslich ist, und bei Zusatz von Aether in farblosen Prismen, $C_{46}H_{26}N_2O_4\dot{H}\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$, sich ausscheidet.

Bei diesem Anlass prüfte der Vf. die Angaben der Lehrbücher, nach welchen kohlensaures Strychnin in schönen Krystallen erhalten werden soll, wenn man in Wasser, welches Strychnin enthält, Kohlensäure einleitet. Diese Krystalle sind aber nichts als die unveränderte Basis und man erhält zwar kohlensaures Strychnin durch Zersetzung des salzsauren mittelst kohlensauren Silberoxyds, aber nur auf kurze Zeit; bald entweicht Kohlensäure und die reine Basis sondert sich in kleinen Krystallen aus. Eben so wenig konnte der Vf. trockne kohlensaure Verbindungen des Morphins, Codeïns, Papaverins oder Narcotins erhalten.

Aethylstrychninhydrat entsteht, wenn die feste Jodwasserstoffverbindung mit feuchtem Silberoxyd wenige Minuten in Berührung bleibt. Es bildet sich eine purpurrothe Lösung, welche beim freiwilligen Verdunsten eine krystallinische purpurne Masse hinterlässt. Diese löst sich aber nie völlig wieder in Wasser, sondern es bleibt ein wenig von der obenerwähnten Substanz, der neuen Basis (s. kohlensaures Salz) zurück, ausserdem hat das Aethylstrychnin etwas Kohlensäure angezogen.

Verdampft man die Lösung des Aethylstrychnins im Vacuo über Schwefelsäure und löst den Rückstand in absolutem Alkohol, so scheidet sich aus der purpurfarbenen Flüssigkeit während des Erkaltens ein Niederschlag in farblosen Prismen aus, die im Vacuo getrocknet sehr nahe mit der Formel $C_{46}H_{27}N_2O_4O\dot{H}+3\dot{H}$ übereinstimmten, sich sehr leicht in kaltem Wasser zu einer rothen Flüssigkeit lösten unter Zurücklassung weniger Flocken. Bei 100° kann die Basis von ihrem Krystallwasser nicht befreit werden, sondern fängt an sich reichlich zu zersetzen.

Die frische purpurrothe Lösung der Basis ist sehr bitter und stark alkalisch, fällt $\dot{M}g\dddot{S}$, Thonerdesalze und die Salze der schweren Metalloxyde sogleich, die Lösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium erst beim Kochen und nur theilweis. Wird sie gekocht, so macht sich der Geruch einer flüchtigen Base bemerkbar. Mit Schwefelwasserstoff liefert sie ein unterschwefligsaures krystallisirbares in Alkohol lösliches Salz.

Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt diese Basis dieselbe Reaction wie das Strychnin.

Erhitzt man Aethylstrychninjodid mit überschüssigem Natronkalk in einer Retorte, so destillirt ein schweres Oel über, welches theils unlöslich, theils löslich in Säuren ist. Der lösliche Theil giebt mit Salzsäure und Platinchlorid ein unkrystallinisches Salz. Mangel an Substanz verhinderte nähere Untersuchung.

Wenn Aethylstrychnin in verschlossenen Röhren mit Jodäthyl bei 100° behandelt wird, so erhält man einige gelbliche Körner, die beim Umkrystallisiren aus heissem

Wasser in sternförmigen Prismen sich ausscheiden und nichts anderes als das Jodid des Aethylstrychnins sind. Die syrupsdicke Mutterlauge der Körner hinterlässt beim Verdampfen zur Trockne einen rothen und grünen harzigen Rückstand, theils löslich, theils unlöslich in Wasser, und eine Base enthaltend, deren Jodid theilweis durch Ammoniak fällbar ist.

Strychnin und Chloramyl. Erhitzt man 80 Grn. fein gepulvertes Strychnin mit 2 Drachmen Chloramyl und 10 Drachmen absolutem Alkohol in einem zugeschmolzenen Gefäss bei 100° lange Zeit, so ist nach 50 Stunden das Alkaloid gelöst und nach weitern 48 Stunden die Mischung ölig geworden. Beim Erkalten scheidet sich Nichts aus und beim Abdestilliren bleibt ein Syrup zurück, der endlich zu einem krystallinischen, leicht in heissem Wasser löslichen Rückstand eintrocknet. Aus der sehr concentrirten wässrigen Lösung erhält man farblose Prismen, deren Analyse folgende Zahlen gab, bei 100° getrocknet:

			Mittel.	Atome.	Berechn.
C	69,16	69,38	69,37	52	69,41
H	7,80	7,88	7,84	34	7,56
N				2	6,22
O				5	8,92
Cl		8,03	8,03	1	7,89

entsprechend der Formel $C_{52}H_{34}N_2O_5Cl = C_{42}H_{22}N_2O_4, C_{10}H_{11}, ClH$. Im lufttrocknen Zustande enthält das Salz noch 7 Atome Krystallwasser. Die schiefen rhombischen Prismen haben trocken ein fettiges Aussehen, schmelzen und geben beim Erhitzen erst Wasser, dann saure und zuletzt alkalische Dämpfe von ekelerregendem Geruche und unangenehmer Wirkung auf den Schlund. Die Lösung wird durch verdünnte Alkalien nicht gefällt, durch concentrirte fällt das Salz unverändert. Silberoxyd fällt das Chlor aus und lässt die Base in Lösung.

Quecksilberchlorid verursacht in der wässrigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes einen weissen, in heissem Wasser löslichen krystallinischen Niederschlag, Goldchlorid einen amorphen gelben und Platinchlorid einen blassgelben von veränderlicher Zusammensetzung.

Zweifach chromsaures Amylstrychnin erhält man, wenn die Mutterlauge des ersten Salzes durch $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ gefällt wird. Es ist ein in heissem Wasser lösliches gelbes krystallinisches Salz, welches beim Glühen eine Quantität Chromoxyd hinterlässt, die auf $\dddot{Cr}$ berechnet der Formel

$$C_{52}H_{32}N_2O_4\dot{H}\dddot{Cr}+\dot{H}\dddot{Cr}$$

entspricht.

Salpetersaures Amylstrychnin bildet sich durch Zersetzung des Chlorsalzes mittelst salpetersauren Silberoxyds. Es ist in kaltem Wasser nicht eben sehr löslich, aber leicht in heissem und krystallisirt in schönen strahlförmig gruppirten Nadeln, die bei 100° getrocknet aus $C_{52}H_{32}N_2O_4\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ $+\dot{H}$ bestehen und im lufttrocknen Zustande noch 10 Atome Wasser enthalten. Ihre Lösung wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul krystallinisch gefällt.

Amylstrychninhydrat ist in Lösung eine purpurrothe, sehr alkalische Flüssigkeit, sehr ähnlich dem Aethylstrychnin im Verhalten gegen Metallsalze und beim Verdampfen. Die alkoholische Lösung wird durch Aether in strahligen weissen Nadeln gefällt, die wahrscheinlich das Hydrat sind.

Ob durch die Einwirkung des Ammoniak das chlorwasserstoffsaure Salz unter Bildung von Amylamin und Strychnin sich zersetze, liess sich nicht genau ermitteln. Es bildeten sich stets kleine Krystalle und eine klebrige Masse, die, durch Silbersalze ihres Chlors beraubt, das Silberoxyd schnell reducirte, aber nichts Entscheidendes gab sich dabei zu erkennen.

Aus seinen bisherigen Versuchen zieht der Verf. den Schluss, dass Strychnin zu den Ammoniumbasen gehört, aber eine besondere complicirte Zusammensetzung hat und zwar in der Weise, dass es aus einer stickstoffhaltigen Gruppe besteht, deren Anordnung der Elementarbestandtheile man nicht näher kennt, die aber 3 Atome Wasserstoff im Ammoniak zu ersetzen vermag, etwa so darzustellen: $C_{42}H_{22}NO_4=\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$. Diese Gruppe ist dann mit dem

iten Atom Stickstoff zu Strychnin vereinigt, also

$H_{22}NO_4 \left\{ \vdots \right\} N$, und dieses Ganze ist wiederum im

ade, mit Aethyl, Amyl u. s. w. sich zu einer Ammonbase zu verbinden, für welche die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{42}H_{22}NO_4 \left\{ \vdots \right. \\ C_nH_{(n+1)} \end{matrix}\right\} N$$

und in Verbindung mit irgend einem elektronegativen nent, welches wir mit Y bezeichnen,

$$\left.\begin{matrix} C_{42}H_{22}NO_4 \left\{ \vdots \right. \\ C_nH_{(n+1)} \end{matrix}\right\} Y.$$

XLVIII.

ber die Einwirkung des directen Sonnenits auf ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff.

Von

Tiffereau.

(Compt. rend. XXXIX, p. 692.)

Wird ein Gemisch von 3 Volumtheilen Salpetersäure 1 Theil Schwefelkohlenstoff in einer zugeschmolzenen röhre, welche durch dasselbe zu $^1/_5$ ihres Volumens efüllt ist, der directen Einwirkung des Sonnenlichts esetzt, so zersetzt sich die Salpetersäure, salpetrige Dämpfe entwickeln sich und Untersalpetersäure wird ildet. Die salpetrigsauren Dämpfe und die Untersalrsäure destilliren mit dem Schwefelkohlenstoff in den n Theil der Röhre. Die Dämpfe werden in Folge des okes zu einer blau-grünlichen Flüssigkeit verdichtet,

welche an den innern Wänden der Röhre herabfliesst und sich mit dem flüssigen Schwefelkohlenstoff vereinigt. Allmählich färbt sich die Flüssigkeit und nimmt eine grüne, ins Blaue spielende Farbe an, die später fast schwarz wird, während der unzersetzte Theil der Salpetersäure, welcher den untersten Raum der Röhre einnimmt, eine hellere Nüance beibehält.

Zwanzig bis dreissig Tage vergehen, bevor die Einwirkung der flüchtigen Verbindungen der Salpetersäure auf den Schwefelkohlenstoff beginnt; die Dauer dieser ersten Periode hängt von der Intensität des Lichts ab. Darauf setzen sich in dem obern Theile der Röhre Krystalle an. Diese müssen mit denjenigen analog sein, welche sich bei der Schwefelsäurefabrikation in den Bleikammern bilden, doch muss ihre Zusammensetzung complicirter sein. Die durch die Condensation der Dämpfe gebildete Flüssigkeit löst diese Krystalle. Die Bildung der letzteren geht jedoch unter dem Einflusse der stets in Contact sich befindenden und durch die Einwirkung des Sonnenlichts regenerirten Agentien immer wieder vor sich, bis die Salpetersäure oder der Schwefelkohlenstoff verschwunden ist, wenn beide nicht in genauem Verhältniss gemischt waren.

Ich habe diesen Versuch in mehreren Röhren mit wechselnden Mengen verschieden starker Salpetersäure wiederholt. In vier dieser Röhren schien die Reaction zum Ende gekommen zu sein. In zwei derselben bilden die beiden Flüssigkeiten, die anfangs verschiedene Dichte besassen, nur eine homogene farblose Flüssigkeit, deren Durchsichtigkeit durch die heissesten Sonnenstrahlen nicht mehr verändert werden kann. In dem untern Theil dieser beiden Röhren hatten sich würfelförmige Krystalle abgesetzt. Die beiden andern Röhren enthielten einen Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff, welcher für sich destillirt war; der Niederschlag, welcher sich in demselben abgesetzt hatte, schien von anderer Art zu sein, als die in den beiden ersten Röhren gebildeten Krystalle.

Nach genauer Prüfung stellte ich diese vier Röhren in ein Gefäss mit feinem Sand, wobei zwei derselben plötzlich explodirten. Schon früher habe ich eine ähnliche

plosion beobachtet. Ich hatte nämlich schon im Jahre
49 dieselben Versuche angestellt; diese waren kaum
ht Monate im Gange, als alle Röhren, die wegen des
hlechten Wetters auf einem Gestell in das Laboratorium
bracht waren, mitten in der Nacht explodirten; sie
ıren buchstäblich in Staub verwandelt. Ich musste diese
tonation der Gegenwart einer detonirenden Stickstoff-
rbindung zuschreiben.

Ich habe diese Versuche erst im Juli 1852 wieder be-
nnen. Da ich einer Explosion gewärtig war, habe ich die
asröhren in Metallröhren gebracht, welche nur an einer
ite offen sind, um den Sonnenstrahlen Zutritt zu gestatten.
n hoffe so, wenn auch eine Explosion eintritt, wenigstens
ıige Röhren zu erhalten und das Resultat einer vollstän-
gen Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelkohlen-
off kennen zu lernen. Die Röhren stehen nach der Mit-
gsseite zu und sind in einem vorn offenen Zinkgefäss
ıfgestellt.

XLIX.

Notizen.

1) *Analyse des Schiesspulvers.*

C. Weltzien (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, pag. 130)
hlägt als Methode für die Analyse des Schiesspulvers
r, den Salpeter auszulaugen und den Rückstand, bei 190°
trocknet, oder eine neue Probe Pulver bei 100° getrocknet,
r Elementaranalyse im Verbrennungsapparat mit Kupfer-
yd zu unterwerfen, um das Verhältniss des Wasserstoffs
m Kohlenstoff zu ermitteln, da diese beiden Bestand-
eile augenscheinlich von grösster Wichtigkeit für die
igenschaften des Schiesspulvers sind. Aus einer Reihe
n Analysen, welche Violette mit Kohlen, bei verschie-
nen Temperaturen dargestellt, ausgeführt und darin
sche und Sauerstoff nebst Stickstoff bestimmt hat, schlägt

der Verf. vor, den Gehalt an Asche, Sauerstoff und Stickstoff aus dem gefundenen Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenstoff zu interpoliren (vorausgesetzt, dass man weiss, bei welcher Temperatur die zu einem Schiesspulver angewendete Kohle dargestellt ist), und dann ergiebt sich der Schwefel aus dem Verlust.

Es ergab sich aber aus einer Reihe von Analysen nach dieser Art, dass bei 100°, ja selbst bei 190° getrocknetes Pulver (wobei ein Theil Schwefel sublimirt war), einen zu geringen Schwefelgehalt zeigte, weil offenbar der Wasserstoffgehalt und in Folge dessen der Gehalt an Stickstoff, Sauerstoff und Asche zu hoch gefunden war.

Der Grund davon lag in der Hartnäckigkeit, mit welcher das Pulver selbst bei 190° noch einen Antheil Wasser zurückhielt. Es wird daher nach des Verf. Methode stets unerlässlich sein, den Antheil Pulver, in welchem Wasserstoff und Kohlenstoff bestimmt werden sollen, von seinem Salpeter zu befreien und blos den Rückstand zu verbrennen, nachdem er bei 190° getrocknet ist.

Nachschrift. Die Methode, den Kohlenstoff und Wasserstoff der Kohle im Schiesspulver zu bestimmen, hat bekanntlich schon Marchand (s. dies. Journ. XXXVIII, 212) vorgeschlagen. Sie liefert natürlich genaue Einsicht in die Zusammensetzung der Kohle namentlich des gewöhnlichen Schiesspulvers, welches keinen Ueberschuss an Schwefel enthält, weil bei der Verbrennung aller Schwefel als Schwefelsäure zurückbleibt. Ich habe mich aber bei frühern Versuchen überzeugt, dass man leicht den Wasserstoff zu hoch finden kann, wenn etwas Schwefel als schweflige Säure fortgeht und das Chlorcalciumrohr sehr stark geschmolzenes Chlorcalcium enthielt. Dieses besteht bekanntlich dann zum Theil aus Aetzkalk und dieser bindet die schweflige Säure. Man muss wenigstens alsdann das Rohr mit dem Bleisuperoxyd vor dem Chlorcalciumrohr einschalten und es so einrichten, dass man dasselbe mit einer kleinen Spirituslampe erwärmen kann.

Wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass der grössere oder geringere Wasserstoffgehalt der Kohle von dem wesentlichsten Einfluss auf die Eigenschaften des

Schiesspulvers ist — was wohl nur für die Extreme der Kohlenarten, die Rothkohle und Schwarzkohle, gilt — so würde allerdings die Methode der Verbrennung bei allen Pulversorten angewendet werden müssen, wenn man nicht etwa andere einfachere Mittel besitzt, die grössere oder geringere Entzündlichkeit des Pulvers zu erfahren, was bekanntlich der Fall ist. Die Versuche in der preussischen Artillerie haben jedoch gezeigt, dass eine zu grosse Leichtentzündlichkeit (explosives Verhalten nennt man es in der preussischen Artillerie) nicht immer, ja in den wenigsten Fällen von einem zu grossen Wasserstoffgehalt der Kohle herrührt, sondern in der Regel von der Methode der Bereitung des Pulvers (speciell von dem grössern oder geringern Druck bei Darstellung des Pulverkuchens und von der Vertheilung des Pulvers in der Ladung). Ich habe Kohlenarten untersucht, die bei fast gleichem Wasserstoffgehalt bald ein sehr leicht, bald weniger entzündliches Pulver geliefert hatten.

Einen Schluss aber von dem Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenstoff auf den Aschengehalt zu machen, scheint durchaus nicht zulässig, wie man sich aus einer Reihe Analysen überzeugen kann, die ich mit Kohle einer und derselben Holzart von nahezu gleichem Alter und gleicher Verkohlungsstufe angestellt habe. Es mögen nur ein Paar Beispiele aus einer ziemlichen Anzahl von Kohlenanalysen aus Faulbaumholz, die mir zu Gebote stehen, hier Platz finden, und sie beweisen, glaube ich, dass sich nicht nach der Violette'schen Tabelle aus ihrem Verhältniss des H : C der Aschengehalt berechnen lässt.

100 Th. Kohle, zu deren Bereitung das Holz bei derselben Heizmethode in Cylindern in nahezu derselben Zeit (d. h. in $9^1/_2$ und $9^3/_4$ Stunden) bis zu demselben Merkmal der angenommen hinreichenden Verkohlung erhitzt war, enthielten:

	1.	2.	3.
C	89,096	88,166	86,797
H	2,44	2,575	2,879
Asche	2,864	2,98	3,068
Verlust	5,60	6,279	7,256

Dies giebt folgendes Verhältniss von

	H	C	ON	Asche
für 1.	1	36,9	2,3	1,17
„ 2.	1	34,2	2,43	1,16
„ 3.	1	30,1	2,5	1,10

Abgesehen davon, dass solche Intervalle zwischen Kohlenstoff, wie sie sich hier ergeben, und doch auf Geltung Anspruch machen, in Violette's Tabelle nicht vorhanden sind, so findet sich auch nicht eine Kohle bei ihm, die ein Aschengehaltsverhältniss wie obenstehende auswiese. Es könnte also jene Tabelle nur dann für Aschengehaltsberechnung eines auf C und H geprüften Schiesspulvers angewendet werden, wenn das Schiesspulver aus einer der von Violette analysirten Kohlen dargestellt wäre.

Werther.

2) *Fleischbrühe für Kranke.*

Die gewöhnliche, durch Kochen bereitete Fleischbrühe, selbst wenn man ihr Eigelb zugesetzt hat, ist für gewisse, an mangelhafter Verdauung leidende Kranke kein Ersatz an Stelle des zur Blutbildung nöthigen Albumins und darum versuchte J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 244) eine Fleischbrühe darzustellen, die einer Typhuskranken die geeigneten Nahrungsmittel in verdaulichem Zustande darböte. Eine solche Fleischbrühe bereitete er aus $^1/_2$ Pfd. frisch geschlachtetem Rind- oder Hühnerfleisch, welches fein gehackt mit $1^1/_8$ Pfd. destillirtem Wasser, das 4 Tropfen reine Salzsäure und $^1/_2$ — 1 Quentchen Kochsalz enthielt, gut durcheinandergearbeitet wurde. Die nach 1 Stunde durch ein Haarsieb filtrirte Flüssigkeit beträgt einschliesslich des Volumens des Waschwassers, zu welchem man $^1/_2$ Pfd. destillirtes Wasser wählt und in kleinen Portionen auf das Fleisch giesst, etwa 1 Pfund. Sie ist klar, roth und von angenehmem Fleischbrühgeschmack und muss *kalt* getrunken werden, denn beim Erhitzen bildet sich ein Gerinnsel von Albumin und Blutroth. Die Nahrungsfähigkeit dieses Fleischextracts hat sich nach dem ersten Versuche in des Verf. Hause auch in dem Münchener Hospitale

bewährt und ist schon in die Privatpraxis vieler Münchener Aerzte übergegangen.

Im Sommer findet die Darstellung der Fleischbrühe (wenigstens in grössern Mengen) ein Hinderniss an der leichten Veränderlichkeit in warmem Wetter; sie geräth in Gährung, wie Zuckerwasser, ohne üblen Geruch anzunehmen. Es ist dies sehr bemerkenswerth, aber noch nicht erforscht, welchem der anwesenden Stoffe diese Eigenschaft zukommt. Man muss daher an kühlen Orten, wo möglich mit Eiswasser, die Auslaugung des Fleisches vornehmen. Jedenfalls ist auch ein frisch geschlachtetes Fleisch durchaus erforderlich.

---

3) *Verbesserung und Entsäuerung des Roggenbrodes.*

Bekanntlich beruht die Teigbildung des Mehls auf der Eigenschaft des Klebers, Wasser zu binden und damit eine Substanz zu bilden, die sich mit dem trocknen Mehl zu einer bindenden Masse verkneten lässt. Der Kleber aber erleidet, sowohl unter Wasser als auch bei Aufbewahrung des Mehls an der Luft eine solche Veränderung, dass er nicht mehr unlöslich in Wasser, weich und elastisch bleibt und die teigbildende Eigenschaft nach und nach ganz verliert, also zum Brodbacken untauglich ist. Man kann ihm diese Eigenschaft wieder ertheilen durch Zusatz von Kupfervitriol oder Alaun zum Mehle. Indess sind diese Substanzen für die Gesundheit nachtheilig und Liebig fand (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 246), dass Kalkwasser dieselben Dienste leistet und überdies ein von Säuren freies und für die Ernährungsfähigkeit da, wo phosphorsaure Kalkerde erforderlich ist, werthvolleres Brod liefert.

Man verfährt auf folgende Art:

Auf 100 Th. Mehl nimmt man 26—27 Th. kalt gesättigtes Kalkwasser und rührt mit letzterem unter Zusatz von noch etwas Brunnenwasser den zur Teigbildung bestimmten Antheil des Mehls und den Sauerteig zusammen. Ist die Gährung weit genug fortgeschritten, so wird der Rest des Mehls eingeknetet, die Laibe werden geformt und

man erhält ein festes, elastisches, kleinblasiges, nicht wasserrandiges Brod von vortrefflichem Geschmack, falls man beträchtlich mehr als gewöhnlich Salz hinzugesetzt hat. Denn da die Säure abgestumpft ist, so muss der grössere Salzzusatz die für den Gaumen angenehme Beschaffenheit bewirken.

Der Kalkzusatz zum Mehl ist auch mit einer grössern Ausbeute an Brod verbunden, wahrscheinlich in Folge einer stärkeren Wasserbindung. Denn Liebig erhielt aus 19 Pfd. Mehl ohne Kalkwasser $24^1/_2$ Pfd., mit 5 Pfd. Kalkwasser 26 Pfd. 12—20 Loth gut ausgebacknes Brod.

---

4) *Pikrinsäure als Verfälschungsmittel des Bieres.*

Als Ersatz des Hopfens wird in Frankreich neuerlich Pikrinsäure verwendet! Sie ertheilt dem Biere nicht nur einen rein bittern Geschmack, sondern erhöht auch seinen Glanz. Dieselbe ist aber der Gesundheit nachtheilig. Pohl (Sitzungsber. d. K. Akad. d. W. Bd. XII) empfiehlt als Erkennungsmittel das verdächtige Bier 6—10 Minuten mit weissem ungebeizten Schafwollengarn oder Schafwollenzeuge zu sieden und dann auszuwaschen. Beim Vorhandensein von Pikrinsäure erscheint die Wolle blass- bis dunkel-canariengelb, während sonst keine Färbung eintritt. 0,000008tel oder $^1/_{125,000}$ Pikrinsäure im Biere kann auf diese Weise noch sicher erkannt werden.

---

5) *Ein jodhaltiges schwedisches Mineralwasser.*

Auf dem Grund und Boden des Ritterguts Torpa im Fors-Kirchspiel (District Flundre in der Provinz Elfsborg) entspringt $^3/_4$ Meilen nördlich vom Klein-Edel nahe am Ufer des Göthaflusses eine Salzquelle, gewöhnlich die Salzquelle bei Torpa genannt, welche nach A. Erdmann's Mittheilung (*Oefvers. of Akad. Förhandl.* 1854, No. 3, p. 81) von W. Olbers und L. Svangren analysirt worden ist.

Das spec. Gewicht des Wassers wechselt je nachdem die Quelle mit Flusswasser aus dem Göthaelf vermischt ist oder nicht; ersteres geschieht stets bei hohem Wasserstand des Flusses. Im Juli fanden die Verf. 1,0084, im October 1,0122, andere Male 1,006 und 1,0089 bei $+16^0$ C. Die Temperatur, nur ein Mal bestimmt, ergab sich zu $+11^0$ bei $+15^0$ Luftwärme.

Die nicht übermässig starke Quelle ist bisher nur zum Baden gebraucht worden und zu diesem Behuf auch 1810 bis 1811 nach Wenersborg geleitet.

Die Analyse ergab in 1000 Th. Wasser von 1,0084 spec. Gewicht folgende Bestandtheile:

NaJ	1,8058
NaCl	8,3605
MgCl	0,3090
$\dot{Mg}\ddot{C}_2$	1,2772
$\dot{Ca}\ddot{C}_2$	0,1391
$\dot{Fe}\ddot{C}_2$	0,0186
$\dot{Fe}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,0186
$\dddot{Si}$	0,0290
	11,9441 in 16 Unzen 91,740 Gran
Freie $\ddot{C}$	0,1962

In andern Versuchen bestand der durch Verdunsten erhaltene feste Rückstand, bei 160^0 getrocknet, aus $^{13}/_{1000}$ und aus $^{9,82}/_{1000}$ vom Gewicht des Wassers.

Das Jod wurde mittelst salpetersauren Palladiumoxyduls bestimmt, die Kohlensäure an der Quelle durch ammoniakalische Chlorbaryumlösung, letztere fiel mit Rücksicht auf die Reaction gegen Lakmus (die kaum bemerkbar war) etwas zu hoch aus.

Erdmann bemerkt zu diesen Thatsachen, dass der ungewöhnlich grosse Gehalt an NaJ und NaCl in der Mineralquelle wohl die Meinung der Geologen begünstige, es sei jener Theil Schwedens in nicht zu langer Vergangenheit vom Meere bedeckt gewesen. Dafür spreche auch, dass in den Ebenen Westgothlands südlich von Lidköping auf beiden Seiten des Lidaflusses an tiefen Stellen, wo

Regenwasser verdunstet, Kochsalz auswittert, was zu Anfang dieses Jahrhunderts zu mehren verunglückten Bohrversuchen auf Steinsalz Veranlassung gab.

---

6) *Ueber Phosphoroxychlorid.*

Eine Verbindung des *Phosphoroxychlorids mit Zinnchlorid* erhält man nach Casselmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, pag. 241) durch Zusammenmischen beider Flüssigkeiten als weisse Krystallmasse von eigenthümlichem Geruch. Sie schmilzt bei 55° zu einer klaren Flüssigkeit, die oft lange bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt, siedet bei 180° und destillirt, wenn vor Luftzutritt geschützt, unzersetzt über. Sie raucht an der Luft und bildet mit dem angezogenen Wasser zuerst Krystalle des wasserhaltigen Zinnchlorids, dann zersetzt sie sich weiter in Zinnchlorid, Salzsäure und Phosphorsäure, und bei Zusatz von viel Wasser fällt sogleich phosphorsaures Zinnoxyd nieder. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $2SnCl_2 + PCl_3O_2$. Diese Verbindung scheidet sich auch krystallisirt aus einem Gemenge von $SnCl_2 + 2SCl_2$ und Phosphorchlorid aus.

Das Verhalten der Verbindung $2SnCl_2 + PCl_3O_2$ in höherer Temperatur soll nach dem Verf. der Ansicht Berzelius', dass Oxychloride aus Säuren und Chlorverbindungen bestehen, nicht günstig sein; denn man möchte, wenn $PCl_3O_2 = 3PCl_5 + 2\dddot{P}$ wäre, erwarten, dass bei der Destillation phosphorsaures Zinnoxyd zurückbliebe. Darum ist der Verf. mehr geneigt, die Verbindung $P{}^{O_2}_{Cl_3}$ als ein Phosphorchlorid zu betrachten, in welchem 2 Atome Chlor durch 2 Atome Sauerstoff ersetzt sind, wobei der elektronegative Charakter des Chlorids aufrecht erhalten ist. Auf analoge Weise betrachtet schon Wurtz (s. dies. Journal XLII, pag. 216) diese Verbindung als ein Phosphorchlorid, in welchem 2 Chlormolecüle durch eine weniger kräftige Affinität mit dem Rest verbunden sind und darum leicht zu Auswechselungen Anlass geben.

7) *Verhalten des Basalts zu Wasser.*

Als A. Bensch (Ann. d. Chemie u. Pharm. XCI, 234) Basalt von Hirschberg bei Grossalmerode mit Wasser fein zerrieb und den Schlamm mehre Monate in einem mit Papier bedeckten Glase stehen liess, erhärtete derselbe zu einer sehr festen Masse von ähnlichem Bruch wie natürlicher Basalt. Die Masse hatte einen schwarzen Kern von wachsartigem Glanze, umgeben von einer etwas weniger dichten Masse, welche, längere Zeit der Luft ausgesetzt, mit Efflorescenzen von kohlensaurem Kali sich bekleidete, n Betrag von 1,8 p. C.

Der natürliche Basalt hatte 2,887 spec. Gewicht, der veränderte nach Auslaugen des kohlensauren Kalis in der ussern Masse 2,0423, im Kern 2,1588. Augenscheinlich atte hier eine Hydratbildung stattgefunden, wie bei der ldung des hydraulischen Mörtels, wozu der Basalt wohl wendbar sein möchte.

---

8) *Analysen von Meteoreisen.*

1. Das Meteoreisen von *Toluca* (Mexico), schon seit 84 bekannt, hat Partsch (die Meteoriten etc.) genauer schrieben und Dr. E. Uricoechea (Ann. d. Chem. u. arm. XCI, 249) auf Wöhler's Wunsch genau analysirt d zwar nach derselben Methode, die Wöhler früher nn. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 243) selbst angewendet tte.

Der bei Auflösung des Meteoriten in Salzsäure sich twickelnde Wasserstoff roch und reagirte nach Schwewasserstoff. Der unlösliche Rückstand betrug 4,11 p. C. d bestand aus krystallinischem Phosphornickeleisen, aus ungelben olivinähnlichen Körnern, einem rubinrothen rn und einem himmelblauen zirkonähnlichen Mineral.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

Eisen	90,40
Nickel	5,02
Kobalt	0,04
Phosphor	0,16
Phosphornickeleisen	2,99
Mineralien	1,11
Cu, Sn, Mn, S	Spuren
	99,72

2. Ein Meteoreisen *vom Cap der guten Hoffnung*, welches Partsch (a. a. O. p. 131) ebenfalls näher beschrieben, hat der oben genannte Chemiker in Gestalt von Feilspähnen aus Blumenbach's Sammlung erhalten und analysirt.

Er fand:

		Wehrle.
Eisen	81,20	85,608
Nickel	15,09	12,275
Kobalt	2,56	0,887
Phosphor	0,09	
Unlöslicher Rückstand	0,95	
Cu, Sn, S	Spuren	
	99,89	

Dieses Eisen ist früher von Wehrle untersucht mit dem oben beigefügten Resultat.

Der reiche Gehalt an Nickel und Kobalt, welcher sich in dem Meteoreisen von Green County, Tenessee, findet, scheint mit der Bildung von Widmannstädt'schen Figuren nicht in Zusammenhang zu stehen, es scheint vielmehr die Entstehung der letztern auf einem grössern Gehalt an Phosphor zu beruhen.

9) *Die Superjodide des Teträthyl- und Tetramethyl-Ammoniums.*

In einer frühern Notiz (Ann der Chem. und Pharm. LXXXVI, 292) theilte Weltzien mit, dass er aus einer alkoholischen Lösung von Jodäthyl und Ammoniak, an der Luft verdampfend, glänzende schwarzrothe Krystalle erhalten hatte, deren Zusammensetzung er nicht genau ermitteln konnte. Nach der Zeit hat er diese Krystalle wieder in bedeutender Grösse und Schönheit erhalten (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 34) und gefunden, dass sie *Dreifach-Teträthylammoniumjodid*, $C_{16}H_{20}NJ_3$, sind. Die Krystalle

sind rhombische Prismen, in auffallendem Licht schwarz, in durchfallendem röthlich-braun, diamantglänzend, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Weingeist, aus letzterem klein federartig und glanzlos sich ausscheidend, sie sind auch löslich in den Jodüren der Alkalien und in den gepaarten Ammoniaken. Kocht man sie mit Kalilösung und Wasser, so zersetzt sich ein Theil derselben unter Bildung von Jodoform, Triäthylamin (?), jodsaurem Kali und Jodkalium, ein anderer Theil aber bleibt unzersetzt, selbst wenn man das Kali damit schmilzt, und scheidet sich bei Absättigung des Kalis durch Säuren in rothbraunen Nadeln aus. Durch alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird alles Jod aus den Krystallen abgeschieden, indem Jodsilber und jodsaures Silberoxyd sich bilden.

Man kann das Teträthylammoniumtrijodid leicht und reichlich erhalten, wenn man die Flüssigkeit, in welcher Ammoniak auf Jodäthyl gewirkt hat, mit Jod erwärmt; dann scheiden sich aber nur kleine Nadeln aus. Grosse Krystalle erhält man nur, wenn die zur Bildung des Trijodids noch erforderlichen 2 Atome Jod durch allmähliche Zersetzung des Jodammoniums an der Luft geliefert werden.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Jodäthyl hatten sich ausser Jodammonium alle 4 Ammoniaksubstitute des Aethyls gebildet, die Jodide des Aethyl- und Biäthylamins lassen sich aber durch Krystallisation nicht trennen. Wandelt man sie jedoch in Chlorverbindungen um und stellt deren Verbindungen mit Platinchlorid dar, so erhält man schöne Krystalle. Namentlich zeichnet sich das Biäthylamin - Platindoppelsalz durch die Grösse und den Glanz seiner monoklinoëdrischen orangegelben Prismen aus.

Fügt man zu einer warmen Lösung von Tetramethylammoniumjodid alkoholische Jodlösung, so scheiden sich reichliche metallglänzende Nadeln von *Fünffach-Tetramethylammoniumjodid*, $C_8H_{12}NJ_5$, aus, welche sich mit Wasser in noch höhere Jodstufen und das Einfach-Jodid zerlegen.

Behandelt man die kochende alkoholische Lösung von Fünffach-Tetramethylammoniumjodid mit Jod, so sammelt sich schmelzend unter der Flüssigkeit eine beim Erkalten krystallinisch werdende Masse an, die 10 Atome Jod auf 1 Atom des Radicals enthält.

---

10) *Neue Zuckerprobe.*

In einer Lösung von chromsaurem Kali, welche freies Alkali enthält, verursacht zuckerhaltiger Urin beim Kochen eine dunkel saftgrüne Färbung. Diese Probe ist nach J. Horsley (*Chem. Gaz.* 1854, No. 284, pag. 314) so empfindlich, dass 5—6 Tropfen zuckerhaltigen Urins die Färbung hervorbringen.

---

11) *Ueber Zersetzungsprodukte des Benzonitrils.*

Das nach Fehling's Methode erhaltene Benzonitril behandelte C. W. Bingley (*Chem. Gaz.* 1854, No. 285, p. 329) mit Kalium (gleiche Aequivalente) in verschlossenen, mit Kohlensäure gefüllten Röhren und erhielt eine schön carmoisinrothe Substanz, die bei 240° C. ein Sublimat feiner Krystallnadeln abgab. Beim Oeffnen des Rohrs und Behandeln der Masse mit Wasser zog letzteres Cyankalium aus, der Rückstand auf dem Filter gab, destillirt, eine schön hellgrün gefärbte ölartige Flüssigkeit, etwas nach Kreosot riechend und einige Krystalle enthaltend. Letztere liessen sich durch Behandeln mit Aether und Alkohol, worin sie unlöslich sind, und nachmalige Sublimation farblos und rein erhalten. Die genauere Zusammensetzung derselben ist der Verf. eben im Begriff zu erforschen.

Ob sich auf diese Weise das Radical Phenyl wird darstellen lassen und ob jene Krystalle vielleicht dasselbe schon sind, müssen weitere Versuche lehren.

L.
Die Mineralquellen bei Freienwalde an der Oder.

Von

W. Lasch.

1. *Lage und geognostische Umgebung.*

Das Städtchen Freienwalde, bekannt wegen des in seiner Nähe liegenden Alaunwerks, liegt am linken Ufer der Oder, hart an dem Fusse von Hügeln, welche hier, steil nach dem Oderbruche zu abfallend, die sich wenige hundert Fuss über den Spiegel der Ostsee erhebende Hochebene begrenzen, die sich zwischen Oder und Spree ausdehnt, aber nach letzterer hin sich nur langsam senkt.

Von dem Dorfe Falkenberg an führt der Weg nach Freienwalde ins Oderbruch hinab, an jenen Höhen entlang, zwischen welchen mehr oder minder ausgedehnte Thäler mit ziemlich schroffen Seitenwänden so eingeschnitten sind, dass sie sich nach der Oder zu, d. h. nach NO. öffnen. Die drei bedeutendsten davon liegen Freienwalde am nächsten: das Marienthal, mit dem Alaunwerk, in dem vor Zeiten ein Eisenhohofen gestanden haben soll, dem der Raseneisenstein aus einem mehr östlich gelegenen, dem Hammerthale, so benannt nach einem früher hier befindlichen Eisenhammer, zugeführt wurde, und noch weiter nach Osten: das Brunnenthal, welches unmittelbar hinter der Stadt ausmündet. Letzteres ist das längste, auf beiden Seiten fast in seiner ganzen Ausdehnung von üppig mit Laub und Nadelholz bewachsenen Höhen eingefasst, und an seinem Anfange, östlich vom Kapellenberge, westlich von den Papenbergen begrenzt, die es hier schliessen.

Aus den Papenbergen entspringt der Königsbrunnen, die dortige Hauptquelle, welche vorzugsweise zum Trinken benutzt wird. Drei andere Quellen kommen am Fusse des Kapellenberges hervor, von denen die eine ebenfalls als Trinkquelle angewendet wird, während eine andere,

nahe bei der vorhergehenden, das Wasser zu den kalten und warmen Bädern liefert. Die dritte, kaum 50 Schritte von der letztern entfernt, enthält nur ausserordentlich geringe Mengen von Eisen und versorgt den Tisch und die Küche mit Trinkwasser. In ihrer nächsten Umgebung, am Ende des Brunnenthals, ist die mit Rasen bedeckte Sohle desselben, welche nur wenig tiefer liegt als die Ausflüsse der Quellen, überall mit Wasser durchtränkt, und beweist dadurch, dass die Anzahl hier emporkommender Quellen noch bedeutender sein muss. Früher war neben dem Königsbrunnen deshalb auch noch ein anderer in Gebrauch, der Küchenquell, welcher schon seit längerer Zeit verschüttet ist. Ein grosser Theil des hier zusammenfliessenden Wassers sammelt sich aber in einem in die Thalsohle gegrabenen Brunnen, und wird aus diesem in die Bleipfannen geleitet, welche das Badewasser für die Frauenbäder erwärmen.

Die ganze Umgegend von Freienwalde, dem grossen norddeutschen Braunkohlenbecken zugehörend, das im Westen von Magdeburg anfangend sich bis westlich über Frankfurt und die Oder hinaus erstreckt, ist reich an Braunkohlenflötzen, deren Abbau bis vor Kurzem unter der Direction des Herrn Förster mit gutem Erfolge betrieben wurde, seit Jahresfrist aber in andere Hände überging. Der freundlichen Zuvorkommenheit des Obengenannten verdanke ich einige Mittheilungen über die dortigen Lagerungsverhältnisse, welche weiter unten folgen.

Ein Fahrweg, welcher, vom Ostrande des Brunnenthals sich erhebend, dicht hinter dem Kapellenberge, nahe bei dem Mundloche eines alten Schachtes (Stanislaus) vorbeigeht, und mehrere Fuss tief eingeschnitten ist, lässt zu beiden Seiten unter einer dünnen Schicht Dammerde eine wenige Zoll mächtige Lage eines in Masse weingelben, hin und wieder mit anders-, besonders rothgefärbten Körnchen gemischten, ziemlich gleichkörnigen Sandes erkennen, der frei von Geschieben, aus zerriebenen, kaum mohnsamengrossen, äusserst feingrubigen, einzeln fast farblosen Quarzkörnchen besteht, zwischen denen mit Hülfe der Lupe kein Feldspath aufgefunden werden konnte. Un-

mittelbar unter diesem lagert, so tief es sich durch eine oberflächliche Untersuchung erforschen lässt, jener durch seinen Glimmergehalt so ausgezeichnete, die Braunkohlen der ganzen Umgegend begleitende, höchst feine Sand, lagenweise mehr oder weniger mit Thon und erdiger Braunkohle gemengt, so dass seine Schichten von fast reinem Weiss durch Braun bis zum Schwarzen übergehen, und den zum Wege hin abgestürzten Wänden durch ihre mannigfachen Windungen ein eigenthümlich gebändertes Ansehen verleihen.

Sein Glimmmergehalt ist an einzelnen Stellen so bedeutend, dass nach dem Trocknen die Lagen sich dort vorzugsweise trennen, sein Zusammenhang je nach seinem grösseren oder geringeren Thongehalt natürlich verschieden. An manchen Stellen geht er fast unmerklich in die Braunkohle über, und bildet dann unmittelbar über derselben den von Klöden*) sogannten Kohlenletten, jene Erde, die der trocknen Destillation unterworfen, das im vorigen Jahrhundert nach dem *Dispensatorium Borusso-Brandenburgicum* in den Arzneischatz eingeführte Heilmittel *Oleum terrae Freienwaldensis* lieferte, jetzt aber höchstens noch benutzt wird, um durch Schlämmen die als Umbra bekannte, aus einem Gemenge von Thon und Braunkohle bestehende, wenig geschätzte Malerfarbe daraus darzustellen.

Der Fahrweg hat hier das Hangende eines Braunkohlenflötzes (Stanislaus) durchschnitten, das man vor langer Zeit abzubauen suchte. Doch dieses, so wie ein wenig davon entferntes, nahe an der Chaussee nach Wriezen liegendes Flötz, Conradsglück, lieferte, bei etwa 20 Fuss Mächtigkeit, zu kleine und trockne Kohlen, welche sich nicht in Formen bringen liessen, und namentlich in den oberen Schichten so viel Gyps enthielten, dass sie zum Brennen unbrauchbar waren. Da sich oberhalb der Flötze keine Thonlager finden, und ihre tiefste Sohle mit dem Oderspiegel im Niveau liegt, die Tagewasser also

*) Beiträge zur mineralogischen und geognostischen Kenntniss der Mark Brandenburg.

bei dem Trockenliegen der Kohle ungehindert hindurchgehen können, so hat man auch dies als Grund für die schlechte Beschaffenheit der Kohlen annehmen zu müssen geglaubt.

Das Liegende ist hier, so wie meist bei allen Braunkohlen der Umgegend, ein mehr oder weniger fester Sandstein, der mitunter grosse zusammenhängende Blöcke bildet, oft aber auch nur in Knollen vorkommt. Letztere bemerkt man an einigen Abstürzen der sandigen Hügel, namentlich an dem Galgenberge und den Fischerbergen, am Ostrande des Thals, in grosser Menge. Zum Theil durch Eisenoxydhydrat gefärbt, oft aber auch vollkommen farblos, bald leicht zwischen den Fingern zu zerreiben, bald bedeutend fester, so dass erst kräftige Hammerschläge ihn zertrümmern, enthält er hin und wieder Quarzadern, und zeigt, namentlich an Stellen, wo er lange der Luft ausgesetzt gewesen ist, Neigung plattenförmig zu zerklüften. Reinere Stücke bestehen nur aus abgerundeten, fast gleich grossen, durchsichtigen, ziemlich glänzenden, unter der Lupe auf der Oberfläche chagrinirt erscheinenden Quarzkörnchen, zwischen denen auch mit Hülfe der Lupe kein Bindemittel entdeckt werden kann. Die Einwirkung verdünnter Säuren bringt weder ein Aufbrausen noch ein leichteres Zerfallen desselben hervor.

Im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts ist dieser Sandstein die Veranlassung gewesen zur Betreibung eines Steinbruchs, der so grosse Stücke geliefert haben soll, das Mühlsteine daraus verfertigt werden konnten. Anstehend ist er indess nirgends angetroffen, und die Kostspieligkeit seiner Förderung war Grund, diesen Betrieb bald wieder einzustellen. Desto reichlicher fand sich in gewisser Tiefe Thoneisenstein. Man baute deshalb auf dem Marienplan, unweit des jetzigen Alaunwerks, einen Hohofen, und verarbeitete das gewonnene Roheisen in dem naheliegenden Hammerthale auf einem dazu angelegten Eisenhammer.

Aber auch diese Produktion musste aus Mangel an Material bald eingestellt werden, und ihr folgte 1718, durch das beim Eintreiben der Stollen entdeckte Alaunerz her-

vorgerufen, die noch jetzt im Gange befindliche Alaunfabrikaltion.

So rein wie der Quarz in dem eben erwähnten Sandsteine vorkommt, trifft man ihn in grösserer oder geringerer Tiefe auch lose in sehr bedeutender Menge an; und versandte ihn noch vor nicht gar langer Zeit zum Schleifen der Spiegel nach Neustadt a. d. Dosse und an Glashütten; ja der bei den dieserhalb angelegten Sandgruben liegende, 50—60 Fuss hohe Galgenberg, der, trotz der in der Nähe üppigen Vegetation, ausser einigen hochstämmigen Kiefern nur noch das sandliebende Heidekraut (*Calluna vulgaris Salisb.*) und das grauweisse Rennthiermoos (*Cladonia rangiferina Hoffm.*) trägt, scheint nur aus abgerundeten, milchweissen, fast reinen Quarzstücken bis zur Grösse einer Bohne zu bestehen.

Unter den sandigen Schichten der Tertiärformation ist namentlich noch der glimmerhaltige Sand zu erwähnen, der, von ausserordentlicher Feinheit, und durch grösseren oder geringeren Thongehalt mehr oder weniger backend, für diese Formation so charakteristisch als Formsand unterschieden wird. Meist grauweiss bis gelbbraun, hin und wieder dunklere Streifen zeigend, ohne jedes Geschiebe, und mit blossem Auge betrachtet scheinbar gleichförmig, bildet er an Stellen, wo er dem Regen ausgesetzt ist, häufig senkrechte, ganz ebene Wände von oft bedeutender Höhe, die zufällig erhaltene Eindrücke sehr lange bewahren. Durch Schlämmen lässt sich leicht ein aus gröberen, abgerundeten, farblosen bis weingelben, sehr kleinen Quarzkörnchen bestehender Theil von dem länger im Wasser suspendirt bleibenden Thone trennen. Dieser Sand scheint hier nur über den Braunkohlen zu liegen, und ist in der Nähe derselben häufig lagenweise mit erdiger Braunkohle mehr oder weniger gemischt, wodurch solche Stellen das oben angeführte eigenthümlich gebänderte, oft schön gezeichnete Ansehen erhalten.

Der plastische Thon jener Gegenden, welcher namentlich leicht an der schon seit 1737 in Betrieb gesetzten Rathsziegelei, rechts am Wege von Freienwalde nach Falkenberg, zugänglich ist, wo er unmittelbar unter der

Dammerde liegt, ist sehr zähe und fett, im trocknen Zustande durch bläulichgraue und gelbbraune Schichten marmorirt, und von ziemlich bedeutender, noch ungekannter Mächtigkeit. Er enthält an einzelnen Stellen eine grosse Menge sphäroidischer Einschlüsse von der Grösse eines Hühnereies und darüber von Schwefelkies, welche, an entblössten Stellen in Eisenoxydhydrat umgeändert, durch ihren Ueberzug von Gypskrystallen den Kalkgehalt des Thons unzweifelhaft anzeigen. Mit Wasser übergossen entwickelt sich bei Zusatz von Salzsäure auch sogleich reichlich Kohlensäure aus diesem Thon, aber kalkige Absonderungen (Septarien) habe ich darin nicht auffinden können. Glimmerhaltiger Sand macht nur einen sehr untergeordneten Bestandtheil des Thones aus, lässt sich aber mit Hülfe der Lupe bestimmt nachweisen.

Die in dem Thonlager der Ziegelei fehlenden Septarien scheinen, nach der Angabe des Herrn Director Förster, an einer anderen Stelle aber dennoch vorzukommen. Unter den in der Umgegend in Betrieb gesetzten Braunkohlengruben bietet die bei Ranft, östlich von Freienwalde, an dem Wege nach Wriezen gelegene, die einfachsten Lagerungsverhältnisse dar. Das Liegende des 12 bis 14 Fuss mächtigen, zu Tage ausgehenden Flötzes, welches zum Theil unter Wasser steht, ist der oben beschriebene Kohlensandstein, über dem sich 5 bis 6 Fuss hoch eine gut brennende grosse Knorpelkohle findet, die ein, das ganze Flötz durchsetzender, Sandstreifen von 1 bis 3 Zoll Breite von der oberen kleinknorpligen Kohle scheidet. Mannigfach verworfene Baumstämme, mit den zum Theil noch gut erhaltenen eigenthümlichen Langzellen der Coniferen, trifft man sowohl in diesem wie in den naheliegenden Flötzen an, doch ist die Kohle hier frei von Schwefelkies und Gyps, die sich fast in allen anderen Flötzen zeigen, enthält dagegen, nach ausdrücklicher Angabe des Herrn Förster, Honigstein, und zwar hin und wieder in den so charakteristischen gut ausgebildeten Quadratoctaëdern. Formsand und plastischer Thon mit Kalkknollen, also wahrscheinlich Septarienthon, liegen hart auf dem Flötze auf, während bei einer anderen Grube (*Ribbach* bei Falkenberg) der Thon über dem Sande liegt.

Genauere Untersuchungen der letzten Jahre scheinen zu beweisen, dass die Ausdehnung der Alluvial- oder jüngsten Schichten der Erdoberfläche im Süden der Ostsee lange nicht so gross ist als man bis dahin vermuthete, sondern es gehört wahrscheinlich der grössere Theil davon den Tertiärschichten an. Sorgfältiges Studium der Versteinerungen hat in der jüngsten Zeit feste Anhaltepunkte gegeben, um in der scheinbar so einförmigen norddeutschen Ebene Schichten zu unterscheiden, die zu den ältesten der Tertiärformation gehören. Schon 1848 gelang es Herrn Prof. Beyrich*) die Thonlager bei Hermsdorf und Lübars, in der Nähe von Berlin, welche wegen ihrer nierenförmigen Einschlüsse der für Bereitung des hydraulischen Mörtels so gesuchten innigen Gemenge von kohlensaurem Kalk mit Thon, Septarienthon genannt wurden, und sich an den genannten Orten durch einen grossen Reichthum schön erhaltener Conchylien auszeichnen, als zu den eocänen Tertiärschichten gehörig, nachzuweisen, und wenig später fand derselbe Forscher, dass auch das schon seit langer Zeit zur Ziegelfabrikation benutzte versteinerungsärmere Thonlager der Rathsziegelei zu Freienwalde hierhergezählt werden müsse, ein Resultat, das auch Prof. Reuss**) in Prag nach der Untersuchung der darin aufgefundenen Foraminiferen und Entomostraceen bestätigt. Es sind dadurch diese, die Braunkohlen bedeckenden, Thonschichten von Freienwalde, so wie die von Hermsdorf und Lübars, in nahe Beziehung gebracht zu den oft über 100 Fuss mächtigen Thonlagern der Gegenden um Köthen bei Görzig und der Umgegend von Magdeburg; ja sogar der Thon von Boom und Bäsele in Belgien ist nach Herrn Beyrich eine nicht bloss analoge, sondern die vollkommen identische und gleichzeitige Bildung, und wahrscheinlich das Hauptglied einer durch ganz Norddeutschland in östlicher Richtung sich erstreckenden marinen eocänen Tertiärbildung.

*) Beyrich, Karsten's Archiv. 1848. Bd. 22, p. 1.

**) Reuss, Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. 1851. Bd. III, Heft 1, p. 49.

2. *Physikalische und chemische Eigenschaften.*

Das Wasser des Königsbrunnens, welches sich am Brunnenwege in einem bedeckten mit Steinen ausgelegten Behälter ansammelt ist, frisch geschöpft, durch darin vertheilte kleine Flocken von Eisenoxydhydrat schwach getrübt, und besitzt nach dem Filtriren gegen destillirtes Wasser gehalten einen geringen Stich ins Gelbe, der also von geringen Mengen gelöster organischer Substanzen herrührt. Bei längerem Stehen an der Luft trübt es sich unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat dem etwas kohlensaurer Kalk beigemengt ist, stärker, ohne dass dabei ein Entweichen von Kohlensäure in Bläschen bemerkt werden kann, wenn seine Temperatur nicht höher als bis auf 15° C. steigt. Der Geschmack des Wassers ist sehr schwach tintenartig, ein auffallender oder bemerkenswerther Geruch liess sich aber, selbst beim Schütteln eines halb damit gefüllten Trinkglases nicht bemerken.

Gegen alle Reagenspapiere verhält es sich vollkommen indifferent; nur nach öfterem Eintauchen und Trocknen wird geröthetes Lakmuspapier sehr schwach gebläut. Kohlensäure entwickelt sich aus dem frisch geschöpften Wasser nicht einmal von der Oberfläche eines hineingeworfenen rauhen Körpers aus, aber die deutliche Röthung bei Zusatz einiger Tropfen frischer Lakmustinctur, welche das aufgekochte Wasser nicht hervorbringt, zeigt sicher die Gegenwart freier Kohlensäure an. Sehr gering ist die Menge der vorhandenen Schwefelsäure und des Chlors. Barytsalze lassen erst nach mehreren Stunden in dem durch Salpetersäure angesäuerten Wasser einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erkennen. Silbersalze bringen unter denselben Umständen nur eine weisse Trübung hervor.

Auf einen Eisengehalt war das Wasser nicht besonders zu untersuchen, da sich dieser schon durch den ochrigen Absatz in den Abflussröhren und durch die darin herumschwimmenden Flocken zu erkennen gab. Am frühen Morgen, ehe noch davon geschöpft wird, zeigt sich nämlich die ganze Oberfläche des Wassers im Bassin mit einem dünnen irisirenden Häutchen, dem durch den Sauer-

stoff der Luft aus dem kohlensauren Eisenoxydul ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat überzogen, das beim Trinken des ersten Bechers durchbrochen wird und sich nun dem Wasser beimengt. Kurze Zeit gekocht und von dem ausgeschiedenen Niederschlage abfiltrirt lässt sich in dem durch Essigsäure eben sauer gemachten Filtrat weder durch Kaliumeisencyanür noch durch Kaliumeisencyanid eine Spur Eisen auffinden; dieses ist deshalb nur als kohlensaures Eisenoxydul zugegen.

Das Wasser der zweiten Quelle, welche zum Trinken benutzt wird, füllt unmittelbar am Fusse des Kapellenberges, aus dem es hervorkommt, ein ebenfalls mit Stein ausgelegtes Bassin, wird von hier aus durch eine lange Röhrenleitung von Holz bis in die Nähe des vorigen Brunnens geleitet, wo es aus dem Kruge einer steinernen Figur durch ein eisernes Gefäss, das es mit einer Ocherschicht überzieht, abfliesst, und gelangt endlich in einen kleinen Teich, dessen Abfluss die Papiermühle treibt.

Genau von denselben physikalischen Eigenschaften wie das Vorige, zeigen auch die oben angeführten Reagentien in Bezug auf die Quantität der leicht erkennbaren Bestandtheile keine auffallende Verschiedenheit von dem ersteren an. Zu manchen Zeiten will man jedoch einen deutlichen Geruch des abfliessenden Wassers nach Schwefelwasserstoff bemerkt haben. Bei meiner Anwesenheit dort habe ich durch Blei- und Silbersalze keine Spur davon entdecken können, möchte aber, nach dem dafür empfindlicheren Geruch, namentlich wenn man ein zur Hälfte damit gefülltes, mit der Hand verschlossenes Glas schüttelt, dieser Behauptung doch nicht ganz Unrecht geben. Jedenfalls ist die Menge dieses übelriechenden Gases höchst gering und sein Vorkommen zuverlässig der Einwirkung der hölzernen Röhrenleitung auf die geringe Menge aufgelösten Gypses zuzuschreiben. Es erklärt sich dann auch sein mitunter stärkeres Auftreten leicht durch die Annahme, dass bald geringere bald grössere Strecken des Holzes, vom inkrustirenden Ocher durch das fliessende Wasser befreit, der Einwirkung der schwefelsauren Salze eine mehr oder weniger ausgedehnte Oberfläche darbieten.

In seinem Reservoir am Fusse des Berges ist dieser Geruch nicht zu bemerken.

Die Badequelle, etwas reicher an Wasser als die beiden vorhergehenden, und wenige Schritte von dem Bassin der letztern am Fusse des Kapellenberges aus einer Holzröhre abfliessend, zeigt sich weder in Farbe noch Kohlensäuregehalt, noch in ihrem Verhalten gegen Reagentien verschieden von diesen. Ihr Geschmack ist nicht so deutlich zusammenziehend, als der der Trinkquelle und des Königsbrunnens, und Flocken von Eisenoxydhydrat sind weniger reichlich darin suspendirt. Aber auch das Wasser der Trinkquelle aus dem in der Nähe befindlichen Behälter, der hier mit Holz und Erde bedeckt ist, zeigt merklich weniger ausgeschiedenes Eisenoxydhydrat, als dasselbe Wasser an der Stelle seines Ausflusses, wo es zum Trinken aufgefangen wird. Der lange Weg, den es bis dahin zurücklegen muss, hat durch Berührung mit der Luft kohlensaures Eisenoxydul in Eisenoxydhydrat umgeändert, das zum Theil das hölzerne Rohr innen auskleidet und zu Zeiten von dem durchfliessenden Wasser wieder abgelöst und fortgerissen den Eisengehalt des Wassers am Ausfluss vermehrt.

Die Temperatur der Quellen, welche ich 11 Tage bei verschiedener Luftwärme und zu verschiedenen Stunden mit einem genau berichtigten Thermometer an dessen in fünftel Grade getheilter Scala zehntel Grade bequem abgelesen werden konnten, beobachtete, wechselte vom 27. August bis zum 11. September 1850 wie folgt:

Tag.	Stunde.	Königsbr.	Trinkquelle, Ausfluss.	Trinkquelle, Reservoir.	Badequelle.	Quelle f. d. Hausbedarf.	Lufttemperatur.
		°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.
August 27.	8 U. Morg.	10,8	11,8				14,5
28.	8 U. Morg.	10,8	11,8				15,5
	1 U. Mitt.	10,8	11,9				20,6
29.	8 U. Morg.	10,7	11,7				10,6
30.	11½ U. Mitt.	10,6	11,5				14,6
31.	8 U. Morg.	10,6	11,5		10,7	10,1	11,0
	6½ U. Ab.	10,5	11,9		10,8	10,1	11,6
Septbr. 1.	11½ U. Mitt.	10,5	11,4		10,8	10,1	15,9
2.	8½ U. Morg.	10,6	11,7		10,7	10,1	13,8
4.	9 U. Morg.	10,5	11,4		10,7	10,1	11,4
9.	9 U. Mgrg.	10,3	10,1	10,7		10,1	11,2
10.	12 U. Mitt.	10,4	10,4	10,6	10,5	10,0	12,5
	6 U. Ab.	10,4	10,9	10,6	10,5	10,0	9,4
11.	1 U. Mitt.	10,4	10,3	10,6	10,5	10,0	13,4
	6½ U. Ab.	10,3	10,7	10,5	10,5	10,0	8,7

Abgesehen von der Temperatur der Trinkquelle am Ausfluss, deren Röhrenleitung wenige Fuss unter der Oberfläche des Erdbodens innerhalb der Schicht sich befindet, wo die täglichen Schwankungen in der Wärme der Luft noch Einfluss haben, und von der der Augenquelle, welche unmittelbar im Niveau der mit Gras bewachsenen Thalsohle aus dieser abfliesst, zeigte also das Thermometer in den Quellen 10,8° C. — 10,0° C.

Wenn auch so wenige Beobachtungen über die mittlere Temperatur der Quellen und über die Tiefe aus der sie hervorkommen kaum einen vollkommen zuverlässigen Schluss zulassen, so lässt sich doch zunächst beim Königsbrunnen und den beiden nahe aneinander liegenden, der Trink- und der Badequelle eine regelmässige Abnahme ihrer Temperatur während der Beobachtungszeit wahrnehmen, die unabhängig von den täglichen Schwankungen der Lufttemperatur*) ist, und daraus folgern, dass sie aus

*) Die mittlere Lufttemperatur von Freienwalde unter 52°47′ N. Br. und 31°42′ O. L. ist durch Beobachtungen nicht ermittelt, wohl aber die von dem nahen Wriezen unter 52°43′ N. Br. und 31°48′ O. L. Ihre geringe, kaum 1½ Meile betragende Entfernung, in ganz ähnlicher Umgebung, da beide Städte am Fusse der das Oderbruch hier begränzenden Hügel liegen, bringt wahrscheinlich keine sehr

einer Schicht aufsteigen müssen, in der sich die täglichen Wärmeänderungen nicht mehr bemerkbar machen. Diese Aenderungen werden aber in einer Tiefe von 3 Fuss unter unseren Breiten schon unmerklich, und die beobachtete Temperaturabnahme berechtigt also dazu, ihren Zufluss jedenfalls innerhalb der Schichten anzunehmen, in welchen sich überhaupt noch Veränderungen zeigen.

Achtzig Fuss unter der Oberfläche bringt die Verschiedenheit der Jahreszeiten am Thermometer kaum noch Schwankungen von 0,01° hervor, 53 Fuss tief beträgt der jährliche Unterschied etwa 0,1°, und 1° C. etwa in 28 Fuss Tiefe.

Wie gross die Abweichungen der Quellentemperatur vom jährlichen Maximum und Minimum sind, lässt sich aus dem Vorhergehenden allerdings nicht genau bestimmen, wahrscheinlich betragen sie aber mehr als 1° C. und deshalb wird die wasserdurchflossene Schicht, welcher die Quellen ihren Ursprung verdanken, schwerlich tiefer als 28 Fuss zu suchen sein.

Aber auch die regelmässige Abnahme ihrer Wärme in den Monaten August und September scheint dafür zu sprechen, dass die Quellen der Oberfläche näher liegen. Nach der seit 1837 in Edinburg in verschiedenen Bodenarten angestellten Untersuchungen trifft die grösste Winterkälte bei 24 Fuss Tiefe in losem Sande erst am 29. Juni, die grösste Sommerwärme am 25. December ein, und noch in 12 Fuss Tiefe ist der April der kälteste Monat, in 6 Fuss Tiefe der März der kälteste und August der wärmste Monat*). Da nun im Anfange des September die Quellen schon eine regelmässige Wärmeabnahme zeigten, so

---

erhebliche Differenz in dem Jahresmittel beider hervor, und mag es rechtfertigen, wenn ich im Nachfolgenden die mittlere Jahrestemperatur für Wriezen, welche Dove's Tafeln der mittleren Temperatur verschiedener Orte (Abhandl. d. Akad. d. Wissensch. 1846) zu 8,28° C. angiebt, auch für Freienwalde annehme.

*) Dove, über die Bewegungen der Wärme in Erdschichten von verschiedener geognostischer Beschaffenheit. Abhandl. d. Akad. der Wissenschaften 1846.

mussten sie ihr Maximum jedenfalls früher erreicht haben, befanden sich aber wahrscheinlich, da ihre Temperatur innerhalb 11 Tagen um 0,5° C. sank, noch in der Nähe derselben.

Verglichen mit der mittleren Temperatur der Luft, zeigt sich die der Quellen etwas höher, ein Resultat, das schon die Beobachtungen des schwedischen Botanikers Wahlenberg für höhere Breiten feststellten, während A. v. Humboldt, dem entgegen, die Temperatur von Quellen in der Umgegend von Caracas und Cumana bis zu 3° C. niedriger fand, als die jährliche Mitteltemperatur der Luft. In Enontekis in Lappland unter 68,5° nördl. Breite ist die mittlere Lufttemperatur —2,85° C. und die Temperatur der Quellen +1,70° C., der Unterschied beider also 4,55° C. Die Julienthaler Quelle nahe bei Königsberg zeigte nach Erman**) von October bis März eine Schwankung von 9,68° C.—6,52° C.; ihre mittlere Temperatur von 8,168° C. übertrifft die der Luft um 1,893° C. Für Berlin, in einer Breite von 52°30′ und einer Länge von 31°4′ beträgt die Quellentemperatur 10,082° C., die Lufttemperatur 8,98° C. Mit abnehmender Breite nimmt dieser Unterschied zwischen beiden Temperaturen ab, und scheint unter dem 46sten Breitengrade ganz aufzuhören, so dass hier die mittlere Temperatur der Quellen zugleich die der Luft anzeigt, und noch näher dem Aequator erreicht die mittlere Temperatur der Quellen nicht mehr das Mittel der Luftwärme.

Der Grund dieser Erscheinungen hängt offenbar, wie schon Wahlenberg erkannte, nahe mit den übrigen klimatischen Verhältnissen zusammen. An Orten, wo längere Zeit hindurch im Jahre der Boden bis zu einer gewissen Tiefe gefroren ist, kann das durch schnell eintretendes Thauwetter erzeugte Wasser nicht in ihn eindringen, und die aus einem solchen Boden entspringenden Quellen abkühlen. Diese werden grösstentheils also durch Niederschläge der wärmeren Monate mit dem nöthigen Wasser versorgt, und ihr Mittel muss deshalb höher sein, als das der Luft, erreicht aber niemals die mittlere Temperatur

*) Poggendorff's Annalen Bd. XI, p. 297.

der drei wärmeren Jahreszeiten, weil sich die Regenmenge nicht gleichmässig über diesen ganzen Zeitraum vertheilt. Die Jahreszeit, in der der meiste Regen fällt, hat ohne Zweifel darauf auch den grössten Einfluss.

Unter niedrigen Breiten zeigt sich die gerade entgegengesetzte Erscheinung. Die Regenzeit fällt in den Tropen auf den kältesten Theil des Jahres, im südlichen Europa bis zu den Wendekreisen auf die Monate November bis April. Das Wasser, welches die Quellen speist, bleibt daher verschont von dem Einfluss, den die heissen Sommermonate auf die mittlere Temperatur der Atmosphäre besitzen; geschützt durch schlecht leitende Schichten, wird es also kälter sein als diese.

Obgleich nun schon Wahlenberg*) zu beweisen suchte, dass die Wärme des Bodens, also auch die der daraus hervorkommenden Quellen, so wie die mittlere Temperatur der Luft, sich auf demselben Breitenkreise nicht gleich bleiben, und dass die Bodenwärme, gleich der mittleren Wärme der Luft, aber regelmässiger, abnehme wie die Breite zunimmt, so wird es doch nicht zu gewagt erscheinen, wenn man die Differenz zwischen Quellen- und Lufttemperatur, welche zu Berlin etwa 1° C. beträgt, auch für Freienwalde als nahe richtig annimmt. Es würde dann die mittlere Temperatur der Freienwalder Quellen 9,28° C. betragen, und das Anfangs September beobachtete Thermometer noch ein Mehr von 1,5° C. ergeben. Die jährlichen Schwankungen der Freienwalder Quellen könnten demnach ungefähr zwischen 7,8°—10,8° liegen, eine Veränderlichkeit, welche ebenfalls auf nur geringe Tiefe ihrer Zuflüsse schliessen lässt, da die Temperaturveränderungen einer Quelle desto langsamer erfolgen, und ihre Schwankungen von desto geringerem Umfange sind, je tiefer sie liegt.

Denselben Werth für die mittlere Bodentemperatur von Freienwalde erhält man auch, wenn man sich zu seiner Bestimmung eines allgemeinen Ausdrucks bedient, der aus den in naheliegenden Meridianen unter verschiedenen

*) Gilbert's Annalen Bd. XLI, p. 115.

Breiten beobachteten Temperaturen der Quellen abgeleitet ist, wobei natürlich nicht ausser Acht gelassen werden darf, dass die so gefundene Temperatur immer nur als annähernd richtig gelten kann. Abweichungen, welche lokale Ursachen veranlassen, können das erhaltene Resultat verändern, müssen aber stets durch Beobachtung ermittelt werden, und es erscheint wenigstens wünschenswerth, kennen zu lernen, wie weit zwei auf verschiedene Weise abgeleitete Werthe übereinstimmen. Kämtz giebt im 2ten Bande seines Lehrbuchs der Meteorologie p. 212 für die mittlere Bodenwärme von Deutschland die Formel

$$t\varphi = 1{,}644^0 + 20{,}891^0 \cos.^2\varphi$$

welche für Freienwalde, wo $\varphi = 52^0 47'$ beträgt, $t = 9{,}286^0$ giebt.

Wäre aber auch ein viel tieferes Aufsteigen der Quellen erwiesen, kämen sie aus Schichten herauf, die durch grössern Abstand von der Oberfläche ihre höhere Temperatur dem Mineralwasser mittheilten, was zwar wegen der schon in kürzerer Zeit bemerkbaren Veränderlichkeit ihrer Wärme, und der nur geringen Menge ihres Abflusses, welcher bei der am reichlichsten fliessenden einen halben Cubikfuss in der Minute nicht übersteigt, unwahrscheinlich ist, sie würden dennoch der Braunkohlenformation angehören, und wahrscheinlich nur dieser. Wie weit die zu dieser Formation gehörenden Glieder sich hier in die Tiefe erstrecken, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt; nimmt man aber die Temperaturzunahme als Anhaltspunkt (100 Fuss = 1,55° C.), welche aus den von Magnus im Bohrloche zu Rüdersdorf (etwa 6 Meilen von Freienwalde nach Südwesten entfernt) angestellten Versuchen hervorgeht, so muss bei einer Bodentemperatur von 9,28° C. das aus 100 Fuss Tiefe mit gehöriger Mächtigkeit heraufkommende Wasser schon 10,83° C. zeigen, und nach dem oben Angeführten diese Temperatur constant behalten.

Die Umgebung der Quellen liegt aber wenigstens so hoch über ihrem Ausfluss, und die Mächtigkeit der Braunkohlenformation erstreckt sich noch bis zu bedeutender Tiefe unterhalb der die Thalsohle umgebenden Berge; es unterliegt deshalb keinem Zweifel, dass die tertiären

Schichten hier den Hauptantheil an den Bestandtheilen des Wassers haben.

Daraus lässt sich denn auch seine Armuth an fixen Bestandtheilen erklären, eine Armuth, die es mit allen unter ähnlichen Umständen hervortretenden Quellen theilt, weil die wasserdurchlassenden Schichten dieser Formation, meistens nur aus zerriebenem Quarz bestehend, neben diesem in Wasser lösliche Salze, oder durch kohlensaures Wasser zersetzbare Mineralien höchstens in sehr unbedeutender Menge enthalten.

Um die hauptsächlich darin vorkommenden Verbindungen kennen zu lernen, und den bei der späteren quantitativen Untersuchung zu befolgenden zweckmässigsten Weg auszumitteln, wurden mehre Pfund Wasser der Königsquelle bei einer Temperatur unter dem Kochpunkt concentrirt. Schon bei wenig erhöhter Temperatur fing das Wasser an sich stark zu trüben, die als doppelt-kohlensaure aufgelöst gewesenen Salze schieden sich in dem Maasse ab, als die Kohlensäure entwich. Als etwa noch ein Zehntel des Volumens übrig war, filtrirte man und erhitzte die klare abgelaufene Lösung noch einige Zeit bis zum Kochen, ohne dass eine weitere Abscheidung von kohlensauren Erden bemerkt werden konnte. Sie musste jetzt also die Alkalien und die an andere Säuren gebundenen Basen enthalten, reagirte auch merklich auf geröthetes Lakmuspapier, und gab auf Zusatz von kohlensäurefreiem Ammoniak einen geringen, weissen, flockigen Niederschlag, der nur aus Magnesia bestand. Eisen fand sich nicht darin, aber auf gewöhnliche Weise liessen sich darin noch Kalk, Magnesia, Natron und Kali nachweisen.

Der während des Eindampfens abgeschiedene, zum Theil in der Schale festsitzende, zum Theil auf dem Filtrum gesammelte Niederschlag hinterliess nach dem Auflösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure eine geringe Menge Kieselerde, sein Gehalt an Eisen, das aus der sauren Auflösung durch Ammoniak gefällt wurde, war nur gering, als Hauptbestandtheil enthielt er kohlensauren Kalk, der schon beim Uebergiessen des Niederschlags mit der Säure durch das lebhafte Aufbrausen erkannt nach der

Entfernung des Eisenoxyds auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak in reichlicher Menge niederfiel, aber ungleich weniger kohlensaure Magnesia.

Schwefelsäure, welche von beim Concentriren etwa herausgefallenem Gyps herrühren konnte, war in dem Absatze nicht enthalten, nur das durch Ammoniak gefällte Eisenoxydhydrat liess bei der Untersuchung mit dem Löthrohr Mangan, und durch die empfindliche Reaction mit molybdänsaurem Ammoniak auch Spuren von Phosphorsäure erkennen.

Die Anwesenheit von Kalksalzen in dem durch Eindampfen concentrirten und filtirten Wasser schliesst das gleichzeitige Vorhandensein von kohlensauren und phosphorsauren Alkalien, deren Gegenwart etwa noch von Bedeutung sein könnte, vollständig aus, und weist dem Freienwalder Mineralwasser mit Rücksicht auf die übrigen bei der qualitativen Analyse aufgefundenen Bestandtheile seinen Platz unter den erdig-salinischen Eisenwassern an.

Vor der quantitativen Untersuchung blieb nun noch übrig, das spec. Gewicht des Wassers, und, wenigstens annähernd, die Gesammtmenge der darin enthaltenen fixen Bestandtheile auszumitteln. Die Bestimmung der letzteren ist bei Gegenwart von kohlensaurem Eisen und Manganoxydul, Chlormagnesium und organischen Substanzen stets mit Schwierigkeiten verbunden, die alle bis dahin vorgeschlagenen Methoden nicht beseitigen, und mehr oder minder grosse Schwankungen im Gewichte des Rückstandes bedingen. Ich trocknete deshalb etwa 300 Grm. und mehr von dem Wasser der verschiedenen Quellen, das nach und nach eingegossen wurde, in einer kleinen Platinschale im Wasserbade vollständig ein, erhitzte den Rückstand im Luftbade bei 120° C. so lange, bis sein Gewicht constant blieb, und begnügte mich damit, die so gefundene Quantität als leicht auszuführende und doch annähernde Controle für die nachfolgende Analyse anzunehmen. Ein während des vollständigen Austrocknens über die Schale gelegtes Streifchen Lakmuspapier wurde dabei stets bleibend geröthet und zeigte dadurch sicher die Anwesenheit von Chlormagnesium an.

Das spec. Gewicht des Wassers wurde durch Abwägen bestimmt. Die unten angeführten Zahlen sind Mittel aus je 8 — 10 Versuchen, und beziehen sich auf destillirtes Wasser von derselben Temperatur. Da beim Erwärmen des Mineralwassers bis auf 15° C. durch blosses Stehen an der Luft weder eine Trübung noch ein Entweichen von Kohlensäure bemerkt werden konnte, so habe ich um so lieber diese Temperatur gewählt, als die Temperatur des Zimmers zu der Zeit, wo diese Bestimmungen vorgenommen wurden, fast den ganzen Tag constant 15° C. betrug, und das frisch geschöpfte Wasser bei öfterem Umrühren in ungefähr 2 Stunden diese Temperatur angenommen hatte. Aus dieser Angabe lässt sich dann auch unter der ziemlich wahrscheinlichen Voraussetzung, dass sich das Wasser dieser Quellen nach demselben Verhältnisse ausdehnt, wie destillirtes Wasser, sein spec. Gewicht für die Temperatur berechnen, mit der es aus dem Boden hervorkommt.

3. *Quantitative Bestimmung der Bestandtheile.*

Die quantitative Untersuchung jeder Quelle geschah in doppelter Weise. Schon vorher habe ich angeführt, dass bei der Concentration des Wassers ein Theil seiner Bestandtheile, der als doppelt-kohlensaure Verbindungen gelöst war, sich abschied. Es wurden daher einmal diese von den gelöst gebliebenen getrennt untersucht, und zur Controle nochmals sämmtliche Bestandtheile der Quellen in einer neuen, zur Trockne abgedampften Menge Wasser bestimmt. Für den ersten Zweck wurde eine Menge von ungefähr 8000 bis 10000 Grm. nach und nach in einer anfänglich mit einer concaven Glasschale bedeckten Platinschale über der Spirituslampe bis auf ungefähr ein Vierzigstel, also 200—250 Grm. eingedampft, mit der Vorsicht, dass der Inhalt niemals zur Trockne ging oder kochte. Bei dieser Concentration war der entstandene Niederschlag, wie ich mich öfter überzeugte, noch vollkommen frei von schwefelsaurem Kalk. Die dadurch herausgefallenen, in Kohlensäure gelöst gewesenen Substanzen liessen sich dann durch Filtriren ohne langwieriges Auswaschen leicht

von den gelöst gebliebenen trennen, und konnten so gesondert der Analyse unterworfen werden. Kleine Mengen des Niederschlages, welche sich, ohne dass es zu verhindern wäre, sehr fest an den Wänden der Schale ansetzten, wurden durch wenige Tropfen Salzsäure gelöst, und der Lösung des auf dem Filtrum gesammelten zugesetzt.

Ich zog es vor, die durch Eindampfen abgeschiedenen Substanzen in Salzsäure zu lösen, weil bei dem nothwendigen Eintrocknen, um die Kieselsäure abzuscheiden, sehr leicht zugleich etwas Eisenoxyd ausgeschieden wird, welches sich, wenn man Salpetersäure dazu verwendet, nur sehr schwer wieder vollständig löst. Das Austrocknen dieser Lösung, bis keine Salzsäure mehr entwich, gelang aber wegen der grossen Menge vorhandenen Chlorcalciums nicht, und wurde nicht weiter fortgesetzt, als bis unter fortwährendem Umrühren des gebliebenen Rückstandes in einer durch ein Sandbad wenig über 100° erhitzten Porzellanschale nur noch geringe Mengen von Chlorwasserstoff durch den Geruch bemerkt werden konnten, und jener bei wenig niedriger Temperatur fest wurde. Die geringe Menge der Kieselsäure, welche dann noch in Lösung überging, fiel fast immer vollständig durch die folgende Fällung mit Ammoniak heraus und liess sich im weiteren Laufe der Untersuchung leichter bestimmen.

Nach dem Zusatz von Salzsäure, mit dem ich nicht zu sparsam umging, um die nöthige Menge Salmiak in der Auflösung zu erhalten, die das Herausfallen der Magnesia hindern sollte, konnte durch kurze Digestion im Wasserbade die grösste Menge der Kieselsäure vollkommen frei von Eisenoxyd, Manganoxyd und andern Basen erhalten werden; sie zeigte sich bei der Untersuchung nach dem Glühen stets rein, und gab mit Soda vor dem Löthrohr ein klares farbloses Glas.

Aus der etwas eingeengten Auflösung der Basen fiel, nachdem sie bis zum Kochen erhitzt war, auf Zusatz von Ammoniak in geringem Ueberschuss das Eisenoxyd mit der grössten Menge von Mangan und geringen Quantitäten von Kieselsäure heraus, die, obgleich sich bei kochender Fällung der wenig bedeutende Niederschlag gut

absetzte und leicht filtriren liess, stets noch kohlensaure Kalkerde beigemengt enthielten. Ausgewaschen, getrocknet und unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln geglüht, wurde das Gewicht dieses Niederschlages bestimmt, um eine Controle für die später daraus abzuscheidenden Bestandtheile zu haben.

Die nun noch gebliebene Lösung war fast wasserhell, enthielt also höchstens unbedeutende Spuren organischer Substanzen, und ausserdem, neben einer kleinen Menge Mangan, die Kalkerde und die Magnesia. Wenige Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällten das Mangan, und neutrales oxalsaures Ammoniak aus der erwärmten Flüssigkeit die Kalkerde.

In Auflösung befand sich jetzt nur noch Magnesia neben Salmiak und oxalsaurem Ammoniak, die, nach dem Verdampfen des Wassers, zuletzt unter beständigem Umrühren und Glühen des Rückstandes von den Ammoniaksalzen befreit, zum Theil als Chlormagnesium zurückblieb. Mit verdünnter Salzsäure übergossen schieden sich meist noch einige Milligramme Kieselsäure aus; es war deshalb nothwendig, das Chlormagnesium durch Filtriren davon zu trennen und schliesslich noch mit Sicherheit nachzuweisen, dass ausser Magnesia Nichts mehr vorhanden war. Ihre Lösung wurde deshalb in einem tarirten Platinschälchen eingedampft, nach hinreichender Concentration eine überschüssige Menge alkalifreier Oxalsäure zugesetzt, vollständig eingetrocknet und der Rest in einer bedeckten Schale langsam bis zum starken Glühen erhitzt. Das Zurückgebliebene musste nun, da Oxalsäure das Chlormagnesium auf die angeführte Weise vollständig zersetzt, nur Magnesia sein*). Nachdem ihr Gewicht bestimmt war, gab die Um-

*) Diese Zersetzungsmethode des Chlormagnesiums und die Trennung der Magnesia von den Alkalien, wenn alle als Chlormetalle vorhanden sind, durch Oxalsäure, rührt von Herrn Geh. Rath Mitscherlich her und ist in seinem Laboratorium seit längerer Zeit von Andern und mir, der ich mehre Jahre hindurch sein Gehülfe war, stets mit gutem Erfolge ausgeführt worden. Da die Trennung der Alkalien

wandlung derselben in schwefelsaure Magnesia oder phosphorsaure Ammoniak-Magnesia einmal eine Controle für die Menge der Magnesia, und dadurch zugleich den Beweis, dass keine weiteren Bestandtheile in dem bei der Concentration des Mineralwassers erhaltenen Niederschlage vorhanden waren, sobald eine äquivalente Menge der letzteren Verbindungen aus der vorher gewogenen Quantität der Magnesia resultirte. Da dies in der That der Fall war, so halte ich mich jeder anderen Beweisführung überhoben.

Es blieb nun noch die Untersuchung des durch Ammoniak erhaltenen Niederschlages, so wie die des oxalsauren Kalkes übrig, denn die als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abgeschiedene Magnesia giebt schon durch das Verglimmen beim nothwendigen Glühen ein Hauptmerkmal für ihre Reinheit ab, und kann, wenn dieses stattfindet, gewiss als frei von andern Stoffen, namentlich als frei von Kalk angesehen werden.

Der durch Ammoniak entstandene geglühte Niederschlag konnte ausser Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd, kohlensaurer Kalkerde und Spuren von Magnesia noch eine von diesen Basen an Phosphorsäure gebunden enthalten. Durch Digeriren mit möglichst concentrirter Chlorwasserstoffsäure bei einer Temperatur, die die Kochhitze des Wassers noch nicht erreicht, blieb die Kieselsäure ungelöst, und wurde durch Filtration von den übrigen Bestandtheilen getrennt.

Geglüht und gewogen blieb ihr Gewicht auch nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali unverändert, was einen Rückhalt an Thonerde, oder von einer Verbindung der Thonerde mit Magnesia, die, wenn diese Basen in einiger Menge vorhanden sind, häufig sich dabei vorfindet, und nicht durch Salzsäure, oder wenigstens nicht leicht zersetzt wird, ausschliesst. Ammoniak fällte dann Eisenoxyd, Thonerde, etwa vorhandenes Manganoxyd und

---

von Magnesia nach dieser Methode meines Wissens noch nirgends genau beschrieben, aber ausserordentlich zweckmässig ist, so werde ich sie weiter unten ausführlich mittheilen.

die an Phosphorsäure gebundenen Basen, und in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit blieb neben Manganoxydul die Kalkerde und die Magnesia. Die Menge der Kalkerde, welche nun durch oxalsaures Ammoniak abgeschieden wurde, war stets nur sehr gering, eben so die Menge des darauf durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällten Manganoxyduls; Magnesia war fast niemals vorhanden.

Eben so wenig war ich im Stande, in dem zum zweiten Male vermittelst Ammoniak erhaltenen Niederschlage Thonerde nachzuweisen. Er bestand nur aus Eisenoxyd und Manganoxyd, die, wie bekannt, aus der durch sehr verdünntes Ammoniak stark basisch gemachten Auflösung mit Hülfe von bernsteinsaurem Ammoniak getrennt wurden. In dem Eisenoxyd liessen sich aber, trotz der sehr geringen Menge, durch molybdänsaures Ammoniak deutliche, wenn auch nur schwache Spuren von Phosphorsäure auffinden.

Der oxalsaure Kalk konnte vielleicht etwas oxalsaure Strontianerde enthalten. Da Strontianerde in einigen Mineralquellen sicher nachgewiesen ist, so hielt ich es nicht für überflüssig, mich von ihrer Gegenwart oder Abwesenheit zu überzeugen. Nach der Umwandlung in kohlensauren Kalk durch Glühen unter den genau bestimmten Vorsichtsmaassregeln war es aber bei der grössten Sorgfalt unmöglich, zuverlässig Strontianerde nachzuweisen.

Die Menge der im Wasser gelöst gebliebenen Salze war bedeutend geringer, als die Menge derjenigen, welche durch Eindampfen abgeschieden werden konnten. Ihre Auflösung besass einen Stich ins Gelbe, der aber so unbedeutend war, dass die färbende organische Substanz vorläufig füglich vernachlässigt werden konnte, und zeigte auf geröthetes Lakmuspapier eine schwach alkalische Reaction, jedoch nicht von solcher Intensität, wie selbst kleine Mengen kohlensaurer Alkalien sie hervorbringen. Da ich durch die Voruntersuchung von der Anwesenheit von Chlormagnesium überzeugt war, so blieb nur übrig, die alkalische Reaction als von aufgelöster Magnesia herrührend anzunehmen. Gewöhnlich pflegt man, um letztere

abzuscheiden, die Flüssigkeit bis zur Trockne zu verdampfen und durch Behandeln des Rückstandes mit Wasser die ausgeschiedene Magnesia von den darin löslichen Salzen zu trennen. Die Gegenwart von Chlormagnesium, das sich beim Eintrocknen sehr leicht zersetzt, und die Nothwendigkeit, die Menge des Chlors aus dem eingeengten Wasser bestimmen zu müssen, liessen mich jedoch davon abstehen, was für die weitere Untersuchung keinen Nachtheil mit sich brachte, da Salpetersäure vollkommen fehlte, mithin das Bedürfniss einer weiteren Controle für die Magnesia wegfiel.

Diese alkalisch reagirende Auflösung, welche nach früheren Versuchen auch frei von Metallen und Thonerde war, musste nun zuerst zur Bestimmung der Säuren benutzt werden. Uebersättigt mit Essigsäure und bis zum Sieden erhitzt fällte ich zuerst durch essigsauren Baryt die Schwefelsäure, setzte der filtrirten Flüssigkeit eine genügende Menge Salpetersäure hinzu und endlich so lange unter immerwährendem Umrühren eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, bis keine weitere Fällung von Chlorsilber mehr bemerkt werden konnte. Aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit schaffte verdünnte Schwefelsäure das überschüssig zugesetzte Barytsalz, Salzsäure das überschüssige Silbersalz fort, deren Niederschläge auf einem gemeinschaftlichen Filtrum gesammelt wurden, ein Zusatz von Ammoniak änderte ihre saure Reaction in eine alkalische um und oxalsaures Ammoniak fällte die Kalkerde. Nach diesen Operationen konnte neben Magnesia und den Alkalien nur noch schwefelsaures Ammoniak und andere Ammoniaksalze in der Auflösung enthalten sein, von welchen, vor jeder weiteren Trennung, die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt zu entfernen war. Nach dem Eindampfen des Filtrats zur Trockne und nachherigem Glühen blieben Magnesia und Alkalien zum Theil als Chlormetalle zurück, die mit einer concentrirten Auflösung alkalifreier Oxalsäure übergossen, von Neuem zur Trockne verdampft und geglüht wurden. Dadurch wird das Chlormagnesium vollständig zersetzt und, wenn Chlorbaryum gegenwärtig ist, dieses ebenfalls, sobald man die Vorsicht

beobachtet, so viel Oxalsäure zuzusetzen, als nothwendig ist, um mit der Summe des geglühten Rückstandes, wenn dieser als Kali angenommen wird, ein Quadroxalat zu bilden. Hat man zu wenig Oxalsäure zugesetzt und zeigt in Folge dessen der Rückstand noch Spuren von Chlormetallen, so ist nochmalige Anwendung von Oxalsäure nothwendig; ist aber ihre Menge hinreichend gewesen, so ist sogar ein Theil des Chlornatriums und Chlorkaliums in kohlensaures Salz verwandelt, so dass beim nachherigen Uebergiessen des Glührückstandes mit Wasser dessen stark alkalische Reaction den besten Anhaltspunkt für die vollständige Entfernung des Chlors von Magnesium abgiebt.

Durch Auswaschen lassen sich dann die Chlorverbindungen der Alkalien, meistens also noch gemengt mit kohlensauren Alkalien, um so leichter frei von Magnesia erhalten, je grösser die Menge des dabei vorhandenen kohlensauren Alkalis ist, dennoch aber gelang es mir nie, eine vollkommen klare Auflösung der Chloralkalien nach dem Glühen zu erhalten. Stets blieben noch Spuren von Magnesia im Rückstande, die durch nochmalige Filtration geschieden werden mussten. In einer Glasschale wurde dann die mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure sauer gemachte Auflösung der Chloralkalien zur Trockne verdampft, mit so wenigem Wasser übergossen, dass sie sich eben lösten und endlich mit einer alkalifreien Chlorplatinlösung versetzt*). Es schieden sich jedesmal sogleich die

*) Die Auflösung des Platins in Glasretorten zur Darstellung einer für quantitative Untersuchungen brauchbaren Platinchloridlösung hat den sehr grossen Uebelstand, dass selbst bei Anwendung schwer schmelzbarer Glassorten das Glas angegriffen wird, und die zu seiner Bereitung verwendeten Alkalien mit in die Auflösung eingehen. Ich habe deshalb die so bereitete Auflösung des Platins in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erst so weit eingetrocknet, bis ein kleiner Theil des Platinchlorids zersetzt war, den Rückstand dann in absolutem Alkohol gelöst und die klare weingeistige Flüssigkeit, mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, bei ganz gelinder Wärme bis zur nöthigen Concentration verdunstet. Wurde dann eine Quantität dieser Platinchloridlösung unter Zusatz von etwas Oxalsäure eingedampft und durch Glühen zersetzt, so nahm, bei Anwendung von gutem böhmischen Kaliglas zur Auflösung des Platins, Wasser keine Spur einer löslichen Substanz aus dem Rückstande auf.

charakteristischen gelben Krystalle von Kaliumplatinchlorid aus, trotzdem hielt ich es für nothwendig, die Flüssigkeit bei der gelindesten Wärme so weit einzudampfen, als es ohne bleibende Abscheidung des durch seine Krystalle leicht erkennbaren Natriumplatinchlorids ging, mischte sie dann mit ihrem 5—6-fachen Volumen absoluten Alkohol, goss nach dem Absetzen des darin unlöslichen Kalisalzes die Auflösung des Natriumplatinchlorids durch ein gewogenes Filter und sammelte auf diesem durch Nachspülen mit neuen Mengen von Alkohol das Kalisalz, um es vollständig auszuwaschen und bei 100° getrocknet zu wägen.

Um ganz sicher zu sein, dass sich bei dem so abgeschiedenen Natron kein Kali weiter befand, wurde die zu jeder Vermeidung einer Bildung von Aetherinplatinchlorür mit Wasser versetzte alkoholische Auflösung des Natriumplatinchlorids in dem Becherglase, welches sie aufgenommen hatte, bei ganz gelinder Wärme bis auf ein Minimum verdunstet, und dann von Neuem in absolutem Alkohol gelöst. Kleine Mengen von Kali, welche sich der ersten Abscheidung entzogen hatten, konnten dadurch noch aufgefunden werden, aber selbst wenn kein Kaliumplatinchlorid hierbei unlöslich zurückblieb, bestimmte ich dennoch das im Natriumplatinchlorid enthaltene Kochsalz durch Eindampfen seiner Lösung in einem Porzellanschälchen unter späterem Zusatz einer Auflösung reiner Oxalsäure (wodurch bekanntlich das Natriumplatinchlorid leichter zersetzt wird), Glühen, Auswaschen des Zurückgebliebenen und nochmaliges Eindampfen der mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten Auflösung, deren geprüfter Rückstand mit dem im Kaliumplatinchlorid enthaltenen Chlorkalium das vorher bestimmte Gesammtgewicht der alkalischen Chlormetalle vollkommen, oder in der Regel doch bis auf eine Differenz von 0,002 Grm. wieder ergab.

Die von den Alkalien getrennte und als solche gewogene Magnesia konnte noch Kieselsäure enthalten, deren Anwesenheit in der wässrigen Lösung jedenfalls zu vermuthen war. In verdünnter Schwefelsäure hinterliess sie aber niemals einen Rückstand; eingedampft und geglüht gab dann das Gewicht der schwefelsauren Magnesia eine

Controle für die vorher bestimmte Magnesia. Eine bestimmbare Menge Kieselsäure befand sich aber nicht nur bei dem schwefelsauren Baryt, der zur Bestimmung der Schwefelsäure gedient hatte, sondern auch bei dem, welcher zur Entfernung der Schwefelsäure aus der Auflösung gefällt war. Ersterer wurde deshalb mit Salzsäure digerirt, dann mit einer Auflösung von Natron ausgekocht, durch Filtration getrennt, ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen. Sein früheres Gewicht hatte sich dadurch in der Regel um mehre Milligramme verringert. Dieselbe Natronlösung diente dann auch dazu, den zuletzt gefällten schwefelsauren Baryt und das mit ihm gleichzeitig ausgeschiedene Chlorsilber auszukochen; nach dem Filtriren, Uebersättigen mit Salzsäure, Eintrocknen und Wiederauflösen betrug die Quantität der dadurch ausgezogenen Kieselsäure in der Regel zwischen 10—20 Milligramme.

Der aus den löslichen Kalksalzen abgeschiedene oxalsaure Kalk zeigte sich bei der Untersuchung nach seiner Umwandlung und Bestimmung als kohlensaurer Kalk nicht ganz rein. Kohlensäurefreies Ammoniak fällte aus seiner Auflösung in verdünnter Salzsäure wenige weisse Flocken, deren Gewicht nach dem Glühen 3—4 Milligramme betrug. Diese Substanz löste sich selbst nach dem Glühen in wenigen Tropfen Salzsäure, wurde aber durch Kochen mit einem Ueberschuss von Natron wieder abgeschieden und konnte deshalb weder Kieselsäure noch Thonerde sein. Eine Prüfung mit molybdänsaurem Ammoniak zeigte durch den krystallinischen gelben Niederschlag deutlich darin die Gegenwart von Phosphorsäure an, was mich veranlasste, sie unter den Bestandtheilen der Quellen als phosphorsaure Kalkerde aufzuführen.

Die Anwesenheit von Brom und Jod in dem Mineralwasser war bei so geringen Mengen vorhandenen Kochsalzes, dessen beständige Begleiter sie zu sein pflegen, kaum zu vermuthen, und trotz der sorgfältigsten Prüfung des Rückstandes von 20 Pfund Wasser nach in letzter Zeit so vervollkommneten Methoden erhielt ich nur negative Resultate.

Fluor war durch die freilich weniger genaue aber

doch ausreichende Methode, welche man besitzt, um seine Gegenwart nachzuweisen, weder in dem zur Trockne verdampften Mineralwasser, noch in dem Absatze desselben aufzufinden. und zwar in letzterem auch dann nicht, als der durch Ammoniak fällbare Theil desselben von dem nicht fällbaren getrennt war, und beide besonders geprüft wurden.

Andere Metalle als die oben erwähnten konnten in dem Mineralwasser mit Sicherheit nicht ermittelt werden. Die Erfahrung gut ausgeführter ähnlicher Untersuchungen hat aber gezeigt, dass sehr kleine Mengen derselben zweckmässiger in dem sich bei solchen Quellen überall bildenden Niederschlägen aufgesucht werden, und dies veranlasste mich, deshalb gesammelte Absätze aus der eisernen Urne der Trinkquelle und den bleiernen Pfannen, worin das Wasser für die Bäder erwärmt wird, mit besonderer Sorgfalt zu analysiren. Kupfer konnte aus der Auflösung beider durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, und in dem Niederschlage aus den Bleipfannen liess sich auch eine Spur Blei entdecken. Das fast in allen ähnlichen Absätzen vorkommende Arsenik war auf nassem Wege, mit Sicherheit, elegant nicht nachzuweisen; durch den Marsh'schen Apparat aber wurde seine Gegenwart leicht und unzweifelhaft festgestellt. Würde man, was ich in diesem Falle zwar nicht für gerechtfertigt halte, die Menge des mit diesen Metallen zu gleicher Zeit in den Absätzen enthaltenen Eisenoxyds als Norm annehmen, um darnach die Quantität von Kupfer und Arsenik in dem Mineralwasser durch Rechnung zu bestimmen, so lässt sich leicht übersehen, dass der Nachweis derselben im Wasser, selbst bei Anwendung unverhältnissmässig grosser Mengen auf gewöhnlichem analytischen Wege unmöglich ist. Die aufgefundene Spur von Blei rührt wahrscheinlich von dem Blei der Pfannen her.

Die Kenntniss sämmtlicher gasartigen Bestandtheile von erdig-salinischen Eisenwassern ist meist von keinem besonderen Interesse. Dennoch habe ich der Vollständigkeit halber die Untersuchung auch auf diese ausgedehnt.

Die Gesammtmenge der im Wasser vorhandenen Koh-

lensäure wurde, unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln, durch Vermischen von einer Ammoniak im Ueberschuss enthaltenden Lösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum mit dem frisch geschöpften Mineralwasser in wohl verschlossenen Flaschen an Kalk oder Baryt gebunden, und der gesammelte Niederschlag nach dem Trocknen, oder auch feucht, durch Salzsäure über Quecksilber zersetzt. Zwei gleichzeitig von jeder Quelle unternommene Versuche, der eine meist mit Anwendung von Chlorcalcium, der zweite mit Chlorbaryum, ergaben stets für den letzteren eine etwas grössere Kohlensäuremenge.

Durch Aufkochen des frisch geschöpften Wassers in einem vollkommen damit angefüllten Kolben, dessen Entbindungsrohr sich beim Einsetzen ebenfalls füllte, und Unterhalten des Kochens, bis nur noch Wasserdämpfe entwichen und das ausgeschiedene Gasvolumen nicht mehr zunahm, suchte ich die ausser der Kohlensäure noch vorhandenen Gasarten auszutreiben, und fing sie zuerst über einen andern Theil des Mineralwassers auf. Das Gewicht des in dem Kolben enthaltenen Wassers, dividirt durch sein specifischcs Gewicht, ergab das Volumen desselben, aus dem jene Gasmenge erhalten war, die in einem graduirten Glasrohre über Quecksilber gemessen wurde. Angefeuchtetes Kalihydrat absorbirte stets von dem so aufgefangenen Gase noch eine kleine Menge Kohlensäure. Phosphor konnte in dem Zurückgebliebenen bis zur Sublimation erhitzt werden ohne das geringste Leuchten zu zeigen und eine bemerkbare Volumenverminderung hervorzubringen. Kupferoxyd in dem Gase erhitzt, nachdem es in ein stumpfwinklig gebogenes Rohr unter Wasser gebracht war, verminderte weder seine Menge, noch erzeugte es Kohlensäure; der nach der ersten Abscheidung der Kohlensäure gebliebene Rest verhielt sich gegen alle Reagentien indifferent, und konnte, da brennende Körper darin verlöschten, nur Stickgas sein, herrührend von aufgelöster atmosphärischer Luft, deren Sauerstoff das gelöste kohlensaure Eisenoxydul zum Theil oxydirt hatte.

Die organischen Bestandtheile des Mineralwassers, von denen seine schwach gelbliche Farbe herrührt, wurden

sowohl aus dem Niederschlage der Leitungsröhren, als auch aus dem der Wärmpfannen durch längeres Kochen mit Natronlauge unter starker Färbung von dieser aufgenommen, und blieben auch nach dem Uebersättigen durch Essigsäure gelöst. Neutrales essigsaures Kupferoxyd brachte in der sauren dunkelbraunen Lösung einen braunen Niederschlag hervor, und die davon getrennte klare, aber immer noch stark gefärbte Flüssigkeit setzte nach der Neutralisation durch kohlensaures Ammoniak und Zusatz neuer Mengen essigsauren Kupferoxyds einen grünlich weissen Niederschlag ab, der sich durch Erwärmen der Flüssigkeit noch vermehrte; aber selbst bei einem grossen Ueberschuss des Kupfersalzes und längerem Stehen an einem erwärmten Orte, zeigte die über dem Niederschlage befindliche Auflösung noch einen Stich ins Braune, der noch stärker hervortrat, als Schwefelwasserstoff das darin gelöste Kupfer entfernt hatte.

Es zeigen also diese organischen Bestandtheile der Quellen genau dasselbe Verhalten, wie die, welche Berzelius bei der Untersuchung der Porlaquelle entdeckte, und als Quellsatzsäure und Quellsäure unterschied.

Auffallend erscheint unter den Bestandtheilen der Quellen das Verhältniss des Mangans zum Eisen. Die Quantität des ersteren ist mit der grössten Sorgfalt bestimmt, und das nach dem Glühen des kohlensauren Manganoxyduls erhaltene Manganoxydoxydul wurde stets noch nach dem Wägen in schwefelsaures Manganoxydul, das schwache Rothglühhitze ohne Zersetzung verträgt, umgewandelt, um beide Resultate vergleichen zu können. Die ohne Rückstand erfolgende Auflösung des geglühten schwefelsauren Manganoxyduls ist dann gewiss ein sicheres Kennzeichen seiner Reinheit, und berechtigt mich, sie anzunehmen.

Am Ende des vorigen Jahrhunderts, im Jahre 1794, hat der ausgezeichnete Valentin Rose eine von den jetzt noch benutzten Freienwalder Quellen, den Königsbrunnen, der Analyse unterworfen, die in einer „Beschreibung des Gesundbrunnens und Bades Freienwalde von Dr. F. W. Heydecker“ veröffentlicht ist. Da es den Herren Aerzten von Interesse sein wird, deren Resultate mit den durch vervollkommnete analytische Methoden jetzt erhaltenen zu vergleichen, so habe ich das Ergebniss der früheren Untersuchung dem meinigen an der betreffenden Stelle hinzugefügt. Es ergiebt sich zugleich daraus, dass sowohl die Menge als das relative Verhältniss der Bestandtheile seit jener Zeit sich unverändert erhalten haben.

Königsbrunnen.

Spec. Gew. = 1,00038 t. 15° C.

Die Analyse ergab unmittelbar:

	In 8025,08 Grammen a. in Wasser unlöslich.	In 8025,08 Grammen b. in Wasser löslich.	in 3165,88 Grm. nicht getrennt.
Kieselsäure	0,1235	0,007	0,0510
Eisenoxyd	0,0415	—	0,0175
Manganoxydoxydul	0,0070	—	0,0030
Kohlensauren Kalk	1,4880	0,060	0,5965
Phosphors. Kalk	—	0,004	0,0020
Phosphors. Ammoniak-Magnesia	0,1555	0,113	0,1105
Chlornatrium		0,170	0,0605
Chlorkalium		0,036	0,0145
Schwefels. Baryt		0,358	—
Chlorsilber		0,220	—

2006,27 Grm. gaben 0,090 schwefels. Baryt und 0,0575 Chlorsilber.
2006,27 „ „ 0,092 „ „ „ 0,055 „
macht für 10000 Theile im Mittel 0,1547 Schwefelsäure
und 0,0687 Chlor.

Durch Auskochen des Mineralwassers wurden erhalten:
Aus 934,4 Grm. = 20 C.C. t. 13° C. Bar. 0° = 749,6 Mm.

Die Bestimmung der Gesammtkohlensäure hat ergeben bei Anwendung von Chlorcalcium und Ammoniak:
Aus 1191,5 Grm. Wasser = 142 C.C. t. 15° C. Barom. 0° = 766,6 Mm.
Bei Anwendung von Chlorbaryum und Ammoniak:
Aus 503,8 Grm. Wasser 72 C.C. t. 15° C. Barom. 0° = 765,6 Mm.

Die directe Bestimmung der fixen Bestandtheile ergab:
Aus 3152,71 Grm. Mineralwasser 0,866 Grm. also für 10000 Th. 2,7469.
„ 229,78 „ „ 0,0625 „ „ „ 10000 „ 2,752.

Berechnete Bestandtheile in 10,000 Theilen:

	Nach Analyse I.	Nach Analyse II.	Mittel.	In 1 Pfd. zu 7680 Gran.	Nach V. Rose in 1 Pfd. Gran.
Kieselsäure	0,1626	0,1611	0,1619	0,124	0,04
Kohlens. Eisenoxydul	0,0750	0,0801	0,0775	0,060	0,175
„ Manganoxydul	0,0131	0,0142	0,0137	0,011	—
„ Kalkerde	1,8542	1,8095	1,8319	1,407	1,38
„ Magnesia	0,2490	0,2456	0,2473	0,190	0,06
Phosphors. Kalkerde	0,0054	0,0054	0,0054	0,004	—
Schwefels. Kalkerde	0,1017	1,1017	0,1017	0,078	0,08
„ Natron	0,1257	0,1248	0,1252	0,096	—
„ Kali	0,0524	0,0535	0,0529	0,041	—
Chlornatrium	0,1083	0,0884	0,0984	0,076	0,06 schwefels. Magnesia.
Chlormagnesium	0,0039	0,0202	0,0121	0,009	0,16
Phosphors. Eisenoxyd	Spur	Spur	Spur	Spur	-
Quells. u. Quellsatzs.	Spur	Spur	Spur	Spur	0,08
Kohlensäure f. doppelt-kohlens. Verbindung.	0,9795	0,9604	0,9699	0,745	—
Summe der fixen Bestandtheile:	2,7513	2,7045	2,7280	2,096	2,135

In 10000 Maass des Mineralwassers sind enthalten: 63,6 Maass freie Kohlensäure t. 10,5°. 172,6 Maass Stickgas t. 10,5°.

In einem Pfunde 0,167 Cubikzoll freie Kohlensäure: 0,452 Cubikzoll Stickgas.

= 0,0283 Kali
welche mit = 0,0241 Schwefelsäure
0,0524 schwefels. Kali bilden.

Der in Lösung gebliebene Kalk konnte nur als Gyps gelöst sein.
Es entsprechen demnach 0,060 kohlensaurer Kalk für 10000 Theile = 0,0419 Kalkerde
welche mit = 0,0598 Schwefelsäure
0,1017 schwefels. Kalk bilden.

Die nun noch übrig bleibende 0,1547—0,0839 = 0,0708 Schwefelsäure
braucht 0,0549 Natron
für 0,1257 schwefels. Natron.

0,170 Chlornatrium gaben für 10000 Theile = 0,0833 Natrium
0,0549 Natron des schwefelsauren Natrons sind = 0,0407 Natrium
bleiben für Chlornatrium 0,0426 Natrium
die mit 0,0657 Chlor
0,1083 Chlornatrium bilden.

Die in 10000 Theilen gefundene Menge Chlor beträgt = 0,0687
davon sind nach Abzug des Chlors im Chlornatrium = 0,0657
0,003 Chlor
an 0,0009 Magnesium
zu 0,0039 Chlormagnesium gebund.

Hiernach muss der grösste Theil der in der Auflösung gefundenen Magnesia entweder mit dem vorhandenen Chlormagnesium zu einem basischen Salze verbunden gewesen sein, oder wahrscheinlicher, nur als kohlensaure Magnesia in dem Wasser, vielleicht mit Hülfe der übrigen Salze, gelöst angenommen werden, eine Annahme, welche durch die schwach alkalische Reaction der wässrigen Lösung vollkommen gerechtfertigt erscheint.

Man pflegt auch gewöhnlich anzunehmen, dass bei mittlerer Temperatur das in einem Mineralwasser enthaltene schwefelsaure Natron gleichzeitig vorhandenes Chlormagnesium zersetzt, wodurch Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia entstehen würden. Die Menge Chlor, welche ich in diesem Wasser durchgängig gefunden habe, reicht aber nicht zu, um mit dem vorhandenen Natrium Chlornatrium zu bilden; es muss deshalb auch schwefelsaures Natron unter den Bestandtheilen vorkommen, so wie die beim Trocknen des Rückstandes in einem Luftbade entweichende Chlorwasserstoffsäure nur der sicherste Beweis für die gleichzeitige Anwesenheit von Chlormagnesium ist.

Reservoir der Trinkquelle.

Spec. Gew. = 1,00037 t. 15° C.

Die Analyse ergab unmittelbar:

	In 8163,06 Grammen a. in Wasser unlöslich.	b. in Wasser löslich.	In 8870,91 Grm. nicht getrennt.
Kieselsäure	0,1540	0,0210	0,1765
Eisenoxyd	0,0130	—	0,0130
Manganoxydoxydul	0,0070	—	0,0090
Kohlensauren Kalk	1,5125	0,1005	1,7775
Phosphorsauren Kalk	—	0,0030	Spur
Phosphors. Ammoniak-Magnesia	0,1500	0,1055	0,2970
Chlornatrium	—	0,1705	0,1710
Chlorkalium	—	0,0250	0,0280
Schwefelsauren Baryt	—	0,4590	—
Chlorsilber	—	0,2975	—

3015,85 Grm. gaben 0,169 schwefels. Baryt und 0,090 Chlorsilber.
Durch Auskochen des Mineralwassers wurden erhalten:
Aus 934,2 Grm. 20 C.C. Gas t. 13,5° C. Barom. 0° = 756,2 Mm.
Die Bestimmung der Gesammtkohlensäure ergab unter Anwendung von Chlorcalcium und Ammoniak:
Aus 643,0 Grm. = 62,98 C.C. Kohlensäure von 0° und 760 Mm.
Bei Anwendung von Chlorbaryum und Ammoniak:
Aus 628,1 Grm. = 65,81 C.C. t. 0° Barom. 760 Mm.
299,74 Grm. des Mineralwassers gaben 0,084 fixe Bestandtheile; macht für 10000 Theile 2,82.
1950,35 Grm gaben 0,543 Grm., also für 10000 Theile 2,78.

Berechnete Bestandtheile in 10000 Theilen:

	Analyse I.	Analyse II.	Mittel.	In 1 Pfd. zu 7680 Gran.
Kieselsäure	0,2144	0,1990	0,2067	0,159
Kohlens. Eisenoxydul	0,0231	0,0213	0,0222	0,017
„ Manganoxydul	0,0129	0,0152	0,0140	0,011
„ Kalkerde	1,8529	1,8806	1,8668	1,434
„ Magnesia	0,2014	0,2284	0,2149	0,165
Phosphorsaure Kalkerde	0,0037	0,0037	0,0037	0,003
Schwefelsaure Kalkerde	0,1674	0,1674	0,1674	0,128
„ Natron	0,1377	0,1274	0,1325	0,102
„ Kali	0,0363	0,0374	0,0369	0,028
Chlornatrium	0,0954	0,0879	0,0916	0,070
Chlormagnesium	0,0432	0,0275	0,0354	0,027
Phosphorsaures Eisenoxyd	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Quellsäure u. Quellsatzsäure	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Kohlensäure für doppelt-kohlensaure Salze	0,9343	0,9608	0,9475	0,728
Summe der fixen Bestandtheile:	2,7884	2,7958	2,7921	2,144

In 10000 Maas des Mineralwassers sind enthalten:
57,5 Maass freier Kohlensäure t. 10,5°.
171,8 Maass Stickgas t. 10,5°.
In einem Pfunde 0,15 Cubikz. freier Kohlensäure;
0.45 „ Stickgas.

Badequelle.

Spec. Gew. = 1,0003 t. 15° C.

Die Analyse ergab unmittelbar:

	In 8025,08 Grammen a. in Wasser unlöslich.	b. in Wasser löslich.
Kieselsäure	0,1420	0,0345
Eisenoxyd	0,0350	—
Manganoxydoxydul	0,0200	—
Kohlensauren Kalk	1,4890	0,1155
Phosphors. Ammoniak-Magnesia	0,0915	0,0885
Chlornatrium	—	0,1415
Chlorkalium	—	0,0220
Schwefelsauren Baryt	—	0,4185
Chlorsilber	—	0,2905

Die Bestimmung der Gesammtkohlensäure ergab bei Anwendung von Chlorcalcium und Ammoniak:

Aus 566,6 Grm. = 54,23 C.C. t. 0° Barom. 760 Mm.

Bei Anwendung von Chlorbaryum und Ammoniak:

Aus 549,8 Grm. 51,73 C.C. t. 0° Barom. 760 Mm.

349,5 Grm. des Mineralwassers hinterliessen bei der Bestimmung der fixen Bestandtheile 0,095 Grm.; macht für 10000 Theile 2,72.

Berechnete Bestandtheile in 10000 Theilen:

		In 1 Pfunde zu 7680 Gran.
Kieselsäure	0,2199	0,169
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0632	0,049
„ Manganoxydul	0,0375	0,028
„ Kalkerde	1,8554	1,425
„ Magnesia	0,1391	0,106
Schwefelsaure Kalkerde	0,1957	0,150
„ Natron	0,0866	0,067
„ Kali	0,0325	0,025
Chlornatrium	0,1051	0,081
Chlormagnesium	0,0344	0,026
Phorphors. Kalk u. Eisenoxyd	Spuren	Spuren
Quellsäure und Quellsatzsäure	Spuren	Spuren
Kohlensäure für doppelt-kohlensaure Verbindungen	0,9273	0,712
Summe der fixen Bestandtheile:	2,7694	2,126

In 10000 Maass des Mineralwassers sind enthalten:
11,0 Maass freier Kohlensäure.

In einem Pfunde zu 26,18 Cubikzoll:
0,03 Cubikzoll freier Kohlensäure.

Absatz aus der Frauenbadequelle.

2,885 Grm. hinterliessen bei 130° C. getrocknet einen Rückstand von 2,669 Grm. = 92,51 p. C.
4,367 Grm. bei 130° C. getrocknet 3,998 Grm. = 91,55 p. C.

Die Analyse gab:

	In 4,7885 Grm. nicht getrocknet.	In 3,998 Grm. getrocknet bei 130°.
Sand	1,0135	0,9145
Kieselsäure	0,1500	0,1430
Eisenoxyd	0,9440	0,8570
Manganoxyd	0,0950	0,0755
Kohlens. Kalkerde	2,1480	1,9400
Magnesia	0,0190	0,0195
Kupferoxyd	0,0050	0,0075
Phosphors. Thonerde	0,0400	0,0290
Phosphors. gebunden an Eisenoxyd	0,0210	0,0275
Arsenik	Spuren	Spuren
Quellsäure u. Quellsatzsäure	unbest.	unbest.
Summe	4,4355	4,0135

Berechnet für 100 Theile:

	Nach Analyse I.	Nach Analyse II.
Kieselsäure	4,384	4,614
Eisenoxyd	27,586	27,654
Manganoxyd	2,776	2,436
Kohlensaure Kalkerde	62,770	62,602
Magnesia	0,555	0,629
Kupferoxyd	0,146	0,242
Phosphors. Thonerde	1,169	0,936
Phosphorsäure an Eisenoxyd geb.	0,614	0,887
Arsenik	Spuren	Spuren
Quellsäure und Quellsatzsäure	unbest.	unbest.
Summe	100,000	100,000

Absatz aus der Urne der Trinkquelle.

Die Analyse ergab

	In 3,[illegible] Grm. getrocknet bei 100° C.	In 2,0165 Grm. getrocknet bei 130° C.
Kieselsäure	0,2370	0,1805
Eisenoxyd	2,1740	1,6010
Manganoxyd	0,0370	0,0330
Kohlens. Kalk	0,2725	0,1715
Magnesia	0,0070	0,0050
Kupferoxyd	Spuren	Spuren
Phosphors. Thonerde	0,0030	Spuren
Phosphorsäure an Eisenoxyd geb.	0,0770	0,0580
Arsenik	Spuren	Spuren
Wasser	—	—
Quellsäure und Quellsatzsäure	unbest.	unbest.
Summe	2,8075	2,0490

Berechnet für 100 Theile:

	Nach Analyse I.	Nach Analyse II.
Kieselsäure	8,44	8,95
Eisenoxyd	77,44	79,39
Manganoxyd	1,32	1,64
Kohlens. Kalk	9,71	8,51
Magnesia	0,24	0,25
Kupferoxyd	Spuren	Spuren
Phosphors. Thonerde	0,11	Spuren
Phosphorsäure an Eisenoxyd geb.	2,74	2,87
Arsenik	Spuren	Spuren
Quellsäure und Quellsatzsäure	unbest.	unbest.
Summe	100,00	101,61

LI.

Ueber das Krystallwasser in einigen Doppelsalzen.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Dem Polyhalit in seiner Zusammensetzung analog ist ein *Doppelsalz von schwefelsaurer Kalkerde mit schwefelsaurem Kali*, das von A. Phillips in einer Weinsteinsäurefabrik bei London in schönen tafelartigen Krystallen bemerkt wurde. Es ist nach der Formel $\dot{K}\dddot{S} + \dot{Ca}\dddot{S} + \dot{H}$ zusammengesetzt, und es ist wahrscheinlich, dass die Uebereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung zwischen diesem Salze und dem Polyhalit sich auch in deren Formen wiederholt. Man kann dieses Doppelsalz künstlich sehr leicht hervorbringen, nur erhält man es dann nicht in deutlichen Krystallen, sondern als eine seidenglänzende, filzartige, papierähnliche Masse.

Wird dieses Doppelsalz erhitzt und seines Krystallwassers beraubt, so wird es wie der Polyhalit weit leichter durch Wasser zersetzt, als im nicht erhitzten Zustande. Jedoch kann das Resultat des Versuches oft scheinbar ein ganz anderes werden, indem nach einem gewissen Erhitzen bei der Behandlung mit Wasser die schwefelsaure Kalkerde von einer so voluminösen Beschaffenheit zurückbleibt, dass nur wenig von der Lösung davon getrennt werden kann. Bei dem nicht erhitzten Salze ist dies nicht der Fall, und da bei der Behandlung mit Wasser bei diesem die schwefelsaure Kalkerde von einem weit geringeren Volumen zurückbleibt, so enthält oft die getrennte Lösung mehr vom löslichen Salze, als dies bei dem erhitzten der Fall ist.

Es ist dem Verf. gelungen, auch eine *krystallinische Verbindung von schwefelsaurer Strontianerde mit schwefelsaurem*

Kali künstlich darzustellen. Sie besteht aus gleichen Atomen eines jeden Salzes. Es gelang ihm aber nicht, die Verbindung *von schwefelsaurer Kalkerde mit schwefelsaurem Natron*, welche als Glauberit in der Natur vorkommt, künstlich zu erzeugen. Der Glauberit enthält kein Krystallwasser; er verhält sich daher gleich, wenn er im nicht erhitzten oder im erhitzten Znstande mit Wasser behandelt wird.

Bei wenigen Doppelsalzen zeigt sich der Einfluss des Wassers vor und nach der Erhitzung so verschieden, wie bei dem *Gaylussit* oder der *Verbindung von kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurem Natron mit Krystallwasser*. Wird die Doppelverbindung ihres Krystallwassers beraubt, das übrigens schon bei 100° leicht und vollständig verjagt werden kann, so verhält sie sich wie eine Mengung von kohlensaurem Natron und von kohlensaurer Kalkerde, und Wasser trennt dann die beiden Bestandtheile so vollkommen, dass man darauf eine quantitative Analyse gründen kann, während die nicht erhitzte Verbindung nur langsam und allmählich durch Wasser zersetzt wird.

LII.

Meteorstein.

Herr G. Rose hat der Berliner Akademie den kürzlich bei Linum gefallenen *Meteorstein* vorgelegt, der von Sr. Maj. dem Könige dem königl. mineralogischen Museum geschenkt und dem Berichterstatter von Hrn. A. von Humboldt für dasselbe übergeben ist. Er fügte zugleich den Bericht des Torfgräbereibesitzers Fried. Kelch hinzu, mit welchem derselbe den Stein an Sr. Maj. den König übersandt hatte, und der folgendermaassen lautet:

„Nachstehende Darstellung ist der Aussage des Torfmeisters Kohle aus Fehrbellin, welcher die Auswerbung

der Gräberei Carwe von Friedrich Kelch*) aus Fehrbellin leitet, entnommen.

Kurz vor 8 Uhr am 5. Sept. d. J. um die Frühstückszeit befand ich mich in den Feldern der Gräberei, welche den Wustrauer Gutswiesen zunächst liegen. Der Himmel war wolkenlos, die Luft klar, das Wetter still. Ein sonderbares Geräusch erstaunte mich; es war, als ob die Windmühle der benachbarten Gräberei gedreht würde, und ich wunderte mich, warum dies bei Windstille geschähe. Nachdem ich mich von dem Ungrund meiner Vermuthung überzeugt hatte, wurde es mir klar, dass der Ton von oben her käme. Derselbe verstärkte sich von Augenblick zu Augenblick, und näherte sich in der Richtung von S.W. nach N.O. Nach einer Dauer von etwa zwei Minuten war das Getöse, das zuletzt ein Geheul und Gebrüll von erschrecklicher Stärke war, urplötzlich beendigt. Sämmtliche Leute in der Gräberei waren aufgeschreckt, alle hatten ihre Blicke aufwärts gerichtet; Niemand aber sah etwas, und Furcht und Entsetzen bemächtigte sich Aller. Der Glücklichste war einer meiner Anfahrer, welcher in Folge seiner Harthörigkeit nicht seine Blicke, wohl aber eines seiner Ohren dem Schall zuwendete; seine Augen waren ohne Ziel vorwärts gerichtet, und er sah in dem Augenblicke, in welchem das Getöse aufhörte, in dem vor ihm liegenden Untergrund (ausgetorfte Fläche) Erde und Moder hoch aufspritzen. Er war es, der mir zurief, dass zwei Felder (10 Ruthen) von mir etwas niedergefallen wäre. Nach einigem Suchen fanden wir in dem bezeichneten Untergrund ein Loch im Rasen. Dasselbe war rund und von zwei Fuss Durchmesser. Es war wider sonstiges Vorkommen ohne Wasser und der dasselbe umgebende Moder trocken. Das Nachgraben in senkrechter Richtung war fruchtlos, bis einer meiner Anschreiber, mit den Händen suchend, einen Gang entdeckte, welcher in schräger Richtung von S.W. nach N.O. ging. Diesem folgend, stiessen

*) Die Torfgräberei Carwe von Friedrich Kelch in Fehrbellin liegt am sogenannten Bütz-Rhin, welchen Namen der Rheinfluss vom Bütz-See bis zum Punkte, von wo aus er sich westlich wendet, führt.

die Arbeiter beim Graben in circa vier Fuss senkrechtem Abstand von der Oberfläche im Thon auf den Aërolithen.

Oben bezeichnetes Getöse wurde zur selben Zeit in der Torfgräberei Linum von Friedrich Kelch, welche eine gute Viertelstunde von der Gräberei Carwe nach S.W. zu entfernt liegt, wie fernes Trommelwirbeln gehört.

Die Oberfläche des Steines, welche jetzt leicht aufgerissen erscheint, war ganz glatt; das Loch ist mit einem Messer von den Findern gebohrt worden. Ausser der leicht bröcklichen Steinmasse ergab der Inhalt desselben ein Stückchen hartes Metall von der Grösse eines recht groben Sandkornes, dass zugleich so magnetisch war, dass es am Messer hängen blieb. Es war dieserhalb, und da es ebenfalls hart war, wahrscheinlich Eisen."

Fehrbellin, den 13. September 1854.

Der Meteorstein ist bis auf das oben erwähnte kleine Loch ganz vollständig. Er hat die Gestalt einer an Kanten und Ecken ganz abgerundeten unregelmässigen schiefen dreiseitigen Pyramide, deren eine Seite etwas bauchig und die an jeder Kante der Basis 4 Zoll Preuss. lang und $3\frac{1}{2}$ Zoll hoch ist. Das Gewicht desselben beträgt 3 Pfund $21^3/_4$ Loth. Er ist äusserlich mit einer schwarzen, matten und etwas rauhen Rinde bedeckt, die, wie oben bemerkt, schwach aufgerissen und wie man an dem gemachten Loche sehen kann, etwa $^1/_3$ Linie dick ist, also etwas dicker als sie sonst bei andern Meteorsteinen zu sein pflegt. An dem Loche sieht man ferner, dass der Stein zu der gewöhnlichen Art der Meteorsteine gehört, und namentlich dem kurz vorher gefallenen Meteorsteine von Gütersloh, oder dem von Mauerkirchen (gefallen 1684) sehr ähnlich ist. Er besteht wie diese aus einer graulichweissen feinkörnigen Grundmasse, worin gediegenes Eisen in kleinen Körnern eingemengt ist.

Schliesslich erklärte noch der Berichterstatter, dass er in Rücksicht der angeblichen Meteormasse von Wolfsmühle bei Thorn, von welcher Stücke in der Sitzung der Akademie vom 13. Januar 1853 vorgelegt und beschrieben wurden (vergl. die Monatsber. d. Akad. von 1853 S. 30 u. d. Verhandl. von dems. Jahre S. 1. S. d. Journ. Bd. LIX, p. 14),

die Meinung von dem meteorischen Ursprung dieser Masse nicht theile. Das königl. mineralogische Museum hat nach der Zeit eine ansehnliche Menge Stücke dieser angeblichen Meteormasse durch die Güte des Hrn. Al. v. Humboldt, dem sie durch den Oberlehrer Hrn. Prowe in Thorn geschickt waren, und des Hrn. Generalmajor Baeyer erhalten. Durch die Untersuchung dieser, so wie auch noch anderer Stücke haben nicht allein der Berichterstatter, sondern auch mehrere seiner Freunde sich überzeugt, dass sie mit der noch theilweise eingemengten Holzkohle vollkommen das Gepräge von Eisenschlacken tragen. Da sie nun weder die äussere Beschaffenheit noch die chemische Zusammensetzung einer Meteormasse haben, so kann man sie unmöglich für eine solche halten, wenn man auch nicht angeben kann, ob je bei Thorn ein Eisenwerk bestanden, und es auffallend ist, dass die Schlacken auf eine so grosse Strecke verbreitet gefunden werden. Gewiss ist das Eisenwerk in sehr früher Zeit da gewesen, da wegen des in der Schlacke eingemengten reinen Eisens die Schlacke denen, die bei Luppenfeuern oder Stücköfen erhalten werden, und die in sehr früher Zeit üblich waren, gleichen.

LIII.

Verhalten des Zuckers gegen schwefelsaures Kupferoxyd und Alkalien.

Von

Dr. J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. W. Bd. XII.)

Vogel suchte zuerst das Verhalten der Zuckerarten gegen Metallsalze näher zu erörtern*). J. A. Buchner stellte sich, unabhängig von Vogel, dieselbe Aufgabe

*) Schweigger, Journal f. Chemie u. Physik. XIII. Bd., S. 162.

und erhielt viele Resultate*), welche die Angaben Vogel's bestätigen, andere aber, die selben widersprechen. Beide Forscher richteten ihr Hauptaugenmerk auf das Verhalten der Zuckerarten gegen essigsaures Kupferoxyd, während jenes zum schwefelsauren Kupferoxyd ziemlich kurz beschrieben ist, ja es sogar zweifelhaft bleibt, ob das, durch Einwirkung des Rohrzuckers auf das Kupfersalz entstehende schwere Pulver reines Kupfer, oder ein Gemenge davon mit Kupferoxydul sei.

Meine eigenen Beobachtungen mögen dazu dienen, die Arbeiten vorgenannter Herren über das Verhalten des Rohr- und Stärkezuckers gegen schwefelsaures Kupferoxyd etwas zu vervollständigen.

Werden concentrirte wässrige Lösungen von gleichen Theilen Kupfervitriol und reinem Rohrzucker mit einander vermischt, so tritt sogleich keine Aenderung in der Flüssigkeit ein, beim Kochen verwandelt sich aber die anfangs rein blaue Farbe derselben in eine blaugrüne, die immer mehr ins Grüne übergeht, bis sie nach längerem Erhitzen rein dunkelgrün geworden, wobei jedoch die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt. Diese Farbe ändert sich weiter ins Dunkelbraune um, und die Flüssigkeit verliert ihre Durchsichtigkeit. Die Ursache dieser Erscheinung ist die Abscheidung eines festen Körpers in der Flüssigkeit, der darin vertheilt, anfangs im durchgelassenen Licht dunkel braunschwarz, im auffallenden Lichte jedoch dunkel kupferroth erscheint, dann aber immer lichter wird, und endlich eine rein kupferrothe Farbe annimmt. Ein kleiner Theil dieses Körpers setzt sich fest an den Wänden des Kochgefässes an und zeigt schönen Metallglanz, der andere Theil fällt nach Entfernung der Wärmequelle in Pulverform rasch zu Boden und die darüber stehende Flüssigkeit ist dunkel smaragdgrün. Kocht man noch länger (durch mehrere Stunden) unter beständigem Ersatze des verdampften Wassers, so wird die Flüssigkeit dunkelbraun, verliert ihre Dünnflüssigkeit und bekommt einen eigenthümlichen, an gebrannten Zucker erinnernden Geruch.

*) Schweigger, Journ. f. Chemie u. Physik. XIV. Bd. S. 24

Der erwähnte kupferfarbene, schwere Niederschlag ist nach Abgiessen der grünen Flüssigkeit leicht und vollständig mit kochendem Wasser auszuwaschen. Er erscheint nun lichtkupferroth, nimmt unter dem Polirstahl schönen Metallglanz an, bedeckt sich aber an der Luft rasch mit einem dünnen braunrothen Ueberzuge, der sich durch Behandeln mit Ammoniak leicht wieder entfernen lässt. In jeder andern Beziehung zeigt dieser Körper gleiche Eigenschaften wie das reine Kupfer, und hat vor dem von Böttger dargestellten Kupferpulver*) den Vorzug fast vollkommener Reinheit, während letzteres, wie ich mich mehrfach überzeugte, auf keine Weise zinkfrei erhalten werden kann.

Nimmt man Stärkezucker statt Rohrzucker, so zeigt sich gleich nach dem Erwärmen der Mischung eine schöne, smaragdgrüne Färbung und die Abscheidung des metallischen Kupfers, so wie die zuletzt eintretende braune Färbung der Flüssigkeit erfolgt rascher, als bei Anwendung von Rohrzucker. Die verhältnissmässig kleine Menge von Kupfer, welche sich nach der Bräunung der Flüssigkeit abscheidet, ist, so wie die unter gleichen Umständen bei Anwendung von Rohrzucker erhaltene, rothbraun gefärbt, giebt jedoch nach Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure ein Metallpulver von reiner Kupferfarbe.

Bekanntlich ändert Kupferoxyd-Hydrat selbst während dem Trocknen bei 15 bis 25° seine anfangs schön grünblaue Farbe immer mehr ins Schmutzig-Blaugrüne um. Von mir vor mehreren Jahren mit aller Sorgfalt dargestelltes Kupferoxydhydrat hat selbst bei Aufbewahrung im lufttrocknen Zustande noch bedeutend nachgedunkelt. Auf gewöhnliche Weise bereitet, kann also diese Verbindung nicht als Malerfarbe benutzt werden, wozu sie sich wegen ihrer grossen Vertheilbarkeit und Deckkraft vortrefflich eignen würde. Der folgende Versuch führte mich zu einer Darstellungsweise des Kupferoxyd-Hydrates, nach welcher es bereitet, nicht nur beim Trocknen kein Hydratwasser

*) Liebig Annalen. XXXIX. Bd. S. 172.

abgiebt und jahrelang seine Farbe behält, sondern auch letztere beliebig nüancirt werden kann.

Bringt man frisch gefälltes und mit kaltem Wasser ausgewaschenes Kupferoxyd-Hydrat in eine Lösung von einem Theile Rohrzucker und acht Theilen Wasser, der etwas Aetzkali zugesetzt ist, und erwärmt dann, so färbt sich der Niederschlag in der Flüssigkeit anfangs schmutzigdunkelblaugrün; bei fortgesetztem, acht bis zwölf Minuten langem Kochen wird die Farbe immer reiner und lichter grün, bis ins lichteste Grasgrün; bei noch längerem Erhitzen geht aber auch diese Farbe ins Gelblichgrüne, Gelbbraune über und endlich hat sich Kupferoxydul-Hydrat gebildet. Letzteres erscheint selbst bei 200maliger linearer Vergrösserung vollkommen amorph und geht beim Abfiltriren und Auswaschen wie so viele Körper im amorphen Zustande (Phosphor, Schwefel, schwefelsaurer Baryt, oxalsaures Kupferoxyd, Unterhefe etc.) leicht durch ein dünnes Papierfilter.

Zur vollständigen Umwandlung des Kupferoxyd-Hy-Hydrates in Kupferoxydul-Hydrat sind unter obigen Umständen mehrere Stunden erforderlich, mittelst Stärkezucker genügt hierzu eine Stunde. Die vom Kupferoxydul-Hydrat abfiltrirte Flüssigkeit schmeckt, wenn Zucker im Ueberschuss vorhanden war, sehr süss, nicht metallisch, jedoch etwas alkalisch und zeigt sich klar und farblos. Diese Flüssigkeit enthält Oxalsäure, denn nach Uebersättigen mit Salzsäure und Versetzen mit Ammoniak entsteht durch Chlorcalcium ein weisser Niederschlag, der alle Eigenschaften des oxalsauren Kalkes besitzt.

Wird der eben beschriebene Versuch unterbrochen, sobald der Niederschlag in der Flüssigkeit die gewünschte grüne Farbennüance angenommen, und wird abfiltrirt, so ist das Filtrat dunkel blaugrün, liefert aber beim weiteren Kochen noch eine beträchtliche Menge von Kupferoxydul-Hydrat. Der mit Wasser ausgewaschene grüne Niederschlag löst sich in verdünnten Säuren ohne Aufbrausen und ist Kupferoxyd-Hydrat, das selbst bei 100° getrocknet werden kann, ohne Hydratwasser zu verlieren und sich dunkel zu färben.

Solches Kupferoxyd-Hydrat zieht nach jahrelangem Aufbewahren in unvollkommen verschlossenen Gefässen Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an und löst sich jetzt in verdünnten Säuren unter Aufbrausen. Eine vorgenommene Analyse desselben lieferte:

Kupferoxyd	73,90	Theile
Kohlensäure	8,97	„
Wasser	16,89	„
Bleioxyd, Thonerde, Schwefelsäure	Spuren	
Summe	99,76	Theile

welche Zusammensetzung nahezu der Formel $9CuO, 2CO_2$, $9HO$ entspricht.

Ich versuchte nun diesen grünen Niederschlag auf einfachere Weise darzustellen. Ich kochte nämlich eine Lösung von einem Theile Kupfervitriol in vier Theilen Wasser nach Zusatz von einem Theile Rohrzucker so lange, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit in eine blaugrüne übergegangen, wozu 3 bis 10 Minuten Zeit gehören. Sodann wurde die gekochte Flüssigkeit mit so viel kaltem Wasser versetzt, dass sie nahe eine Temperatur von 80° hatte, und nachher mit einer gesättigten kalten Aetzkali-Lösung gefällt, jedoch ohne einen Ueberschuss des Alkalis anzuwenden: die Flüssigkeit behielt also schwach saure Reaction. Es entstand sogleich ein grüner Niederschlag, dessen Nüancirung ich durch mehr oder minder langes Erwärmen der Flüssigkeit in meiner Macht hatte. Dieser Niederschlag lässt sich leicht abfiltriren und auswaschen; das Filtrat kann wieder zur Darstellung neuer Mengen des Niederschlages benutzt werden. Die Analyse und weitere Prüfung ergab, dass der so gebildete grüne Körper ebenfalls nur Kupferoxyd-Hydrat sei, wie das früher beschriebene hartnäckig das Hydratwasser zurückhalte, also als grüne Farbe Verwendung finden könne.

Dass sich das Aetzkali durch das billigere Aetznatron ersetzen lasse, bedarf kaum der Erwähnung. Aber selbst kohlensaure Alkalien leisten gleiche Dienste, denn nach Zusatz derselben zu der zuckerigen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bei 80 bis 100° tritt sogleich hef-

tiges Aufschäumen in Folge entweichender Kohlensäure ein, und hat man keinen Ueberschuss des kohlensauren Kalis angewandt, so wie genügend lang erwärmt, so enthält der dadurch gebildete grüne Niederschlag blos Kupferoxyd und Wasser; er dürfte somit die billigste arsenfreie Kupferfarbe darstellen.

LIV.

Ueber das Aethal.

Von

Heintz.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Diese beim Verseifen des Wallraths entstehende Substanz besteht hauptsächlich aus dem Alkohol analog zusammengesetzten Körpern, d. h. die Bestandtheile derselben sind alle der allgemeinen Formel $C_nH_{n+2}O_2$ gemäss zusammengesetzt. Früher glaubte man, diese Substanz sei eine reine Substanz, und bestehe aus $C_{32}H_{34}O_2$. Hr. Heintz hat aber vor längerer Zeit nachgewiesen, dass der bei mehrfachem Umkrystallisiren des rohen Aethals aus Alkohol erhaltene Körper ein Gemisch aus zwei Substanzen ist, die er durch die Namen Stethal ($C_{36}H_{38}O_2$) und Aethal ($C_{32}H_{34}O_2$) bezeichnet hat. Bei der Untersuchung der bei diesem Umkrystallisiren im Alkohol gelöst gebliebenen Substanz konnte zwar die Gegenwart auch dieser beiden Körper dargethan werden. Ausserdem aber sind darin noch andere enthalten, die zwar nicht im reinen Zustande dargestellt werden konnten, deren Existenz aber eben so gewiss erwiesen wurde, wie die des Aethals und Stethals, welche ebenfalls nicht chemisch rein bekannt sind. Um diese Körper in eine Form überzuführen, in der sie leichter trennbar sind, wurde die nach Verdunstung des Alkohols, worin sich die zu untersuchende Substanz gelöst befand,

zurückbleibende Masse mit überschüssigem Kalikalk gemischt und in einem Metallbade anhaltend auf 270° bis 275° C. erhitzt, bis die anfänglich ziemlich starke Entwicklung von Wasserstoff gänzlich aufgehört hatte. Eine Erhöhung der Temperatur auf 280° C. machte die Gasentwicklung nicht nochmals beginnen. Die aus der Masse durch Kochen mit verdünnter Salzsäure abgeschiedene fette Säure, welche vollkommen frei von jeder Spur unzersetzter Aethalkörper war, untersuchte nun Herr Heintz mit Hülfe der von ihm früher angegebenen Methode der Scheidung der fetten Säuren, wobei sich herausstellte, dass dieselbe ein Gemisch derselben vier Säuren war, welche, nach der Untersuchung des Herrn Heintz, bei der Verseifung des Wallraths neben dem Aethal entstehen, nämlich von Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure. Da bei der Einwirkung des Kalikalks auf den Aethalkörper nichts entstanden war, als die fette Säure und Wasserstoff, so kann die Zersetzung nur die gewesen sein, dass die Kalisalze der vier wasserfreien Säuren $C_nH_{n-1}O_3$ sich unter Entwicklung von $4H$, theils der Alkoholart $C_nH_{n+2}O_2$, theils dem Hydratwasser des Kalihydrats entsprungen, aus der entsprechenden, d. h. eben so viel Atome Kohlenstoff enthaltenden Alkoholart gebildet haben. Hiernach ist es erlaubt, einen Rückschluss auf die Mischung des untersuchten Aethalkörpers zu thun. Dieser muss aus den der Stearinsäure, der Palmitinsäure, der Laurostearinsäure entsprechenden Alkoholarten zusammengesetzt gewesen sein, welche Hr. Heintz mit dem Namen Stethal, Aethal, Methal und Lethal bezeichnet. Die Zusammensetzung der ersteren beiden ist schon oben angegeben, das Methal besteht aus $C_{28}H_{30}O_2$, das Lethal aus $C_{24}H_{26}O_2$. Die in diesen vier Alkoholen enthaltenen Radikale nennt derselbe Stethalyl $C_{36}H_{37}$, Aethalyl $C_{32}H_{33}$, Methalyl $C_{28}H_{29}$, Lethalyl $C_{24}H_{25}$. Der Wallrath selbst kann demnach, wenn darin jede der daraus bei der Verseifung entstehenden Säure mit dem Oxyde jedes dieser Radikale verbunden wäre, aus 16 verschieden zusammengesetzten Aetherarten bestehen. Nähme man an, dass jede de Säuren nur mit dem Oxyde des eine gleiche Anzahl Koh-

lenstoff enthaltenden Radikals verbunden wäre, so bestände der Wallrath aus

Stearins. Stethalyloxyd $C_{36}H_{35}O_3 + C_{36}H_{37}O$.
Palmitins. Aethalyloxyd $C_{32}H_{31}O_3 + C_{32}H_{33}O$.
Myristins. Methalyloxyd $C_{28}H_{27}O_3 + C_{28}H_{29}O$.
Laurostearins. Lethalyloxyd $C_{24}H_{23}O_3 + C_{24}H_{25}O$.

LV.

Ueber die Wasser-, Aether- und Säure-Theorie und Kolbe's chemische Formeln.

Im Anschluss an eine Arbeit Wrightson's hatte sich Kolbe (s. dies. Journ. LXII, p. 289) gegen Williamson's Aether-, Säure- und Wasser-Theorie ausgesprochen. In Bezug auf diese Bezeichnung der fraglichen Theorie nimmt nun zunächst Gerhardt die Vaterschaft derselben in Anspruch (dies. Journ. Bd. LXII, p. 254) und auf die Kritik und Einwürfe Kolbe's gegen die Theorie antwortet Williamson folgendermaassen:

Es ist nicht wohl einzusehen, welche Aethertheorie Kolbe als Grundpfeiler der theoretischen organischen Chemie betrachtet, da er sich selbst nicht deutlich darüber ausspricht und die sogenannte chemische Theorie nicht haltbar ist, weil die Thatsache, worauf sie sich gründet, nicht existirt. Wenn aber Kolbe die Bildung des Aethers aus Aetherkali und Jodäthyl zugiebt und eben so die Existenz der Verbindungen von Aethyloxyd und Methyloxyd und andern analogen Aetherarten, so muss er auch nach seiner Interpretation durch Formeln (z. B. $C_4H_5O\dot{K}$ und $C_4H_5J = 2.C_4H_5O$ und KJ) zugestehen, dass der gebildete Aether in diesem Fall beide Atome des Aethyls, das aus dem Aetherkali und das aus dem Jodäthyl, enthalte und dass demnach das Atom des Aethers verdoppelt und

$C_8H_{10}O_2$ geschrieben werden müsse, wenn Alkohol$=C_4H_6O_2$ ist, oder dass man das Atom des Alkohols halbiren und dann das des Aethers C_4H_5O lassen könne. Wenn man nun ferner nach der von Kolbe bestrittenen Theorie jene Aether-Verbindungen als Alkohole betrachtet, in denen 1 H durch 1 At. Alkoholradikal oder 1 At. K ersetzt ist, so lassen sich diese Verbindungen nach den Formeln und Atomgewichten Kolbe's so ausdrücken für die Amylverbindungen z. B.

$\frac{C_{10}H_{11}}{H}O_2$	$\frac{C_{10}H_{11}}{C_2H_3}O_2$	$\frac{C_{10}H_{11}}{C_4H_5}O_2$	$\frac{C_{10}H_{11}}{C_6H_7}O_2$
Amylalkohol.	Amylmethyläther.	Amyläthyläther.	Amylbutyläther.

. . . .

$\frac{C_{10}H_{11}}{C_{10}H_{11}}O_2$	$\frac{C_{10}H_{11}}{K}O_2$
Amyloxyd.	Amylätherkali.

und vergleicht man die dem Wasser analog zusammengesetzten Verbindungen in Kolbe's Atomgewicht ausgedrückt:

$\frac{H}{K}O_2$	$\frac{C_2H_3}{K}O_2$ u. s. w.
Kalihydrat.	Methyläther-Kali.

aus denen durch Jodwasserstoff das Kalium wieder ausgeschieden und die entsprechende Alkoholart gebildet wird, so giebt Jeder zu, dass wenn $\frac{H}{K}O_2$ durch HJ zerlegt wird, KJ und $\frac{H}{H}O_2$ sich bildet, d. h. es muss das Atomgewicht des Wassers verdoppelt werden und folglich auch das vieler andern Oxyde oder wie Gerhardt und Williamson sich ausdrücken, es ist der Sauerstoff in solchen Verbindungen wie Wasser, Kalihydrat, Alkohol, nicht theilbar und sein Atom wird verdoppelt (Θ), oder das des Wasserstoffs halbirt (h). Dies ist es, was Kolbe in der streitigen Frage übersehen hat, wie Williamsom ihm vorwirft und wenn man, wie Kolbe ebenfalls annimmt, solche Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft erklären will, so dürfe man die Formeln nicht additiv neben einander stellen, weil sonst die Vorstellung von einfacher Aneinanderreihung der Atome erweckt wird.

Auf Kolbe's Frage, wodurch sich das Gemenge von Chlor und Wasserstoff von dem Chlorwasserstoff unterscheidet? antwortet Williamson: dadurch, dass in dem Gemenge die Wasserstoffatome sich nicht austauschen lassen, weil sie nicht mit den Chloratomen verbunden sind und die Voraussetzung Kolbe's, dass in einem Gemenge von Aetherschwefelsäure und Alkohol keine freie Schwefelsäure vorhanden sei, bestreitet Williamson und wundert sich, dass K. dies ausser Acht gelassen, da er an einer andern Stelle diese Thatsache erwähnt als Stütze der Contacttheorie. Auch fällt salpetersaures Silberoxyd in alkoholischer Lösung das Chloräthyl so gut wie Jodäthyl.

Dass sich bei der Elektrolyse der Essigsäure nicht das angenommene Radikal Othyl ($C_4H_3O_2$) ebenfalls an dem Pol ausscheidet, wo der Wasserstoff hingeht, wie Kolbe erwartet hatte, beweist nach Will. nur, dass das Radikal entgegengesetzte Eigenschaften als der Wasserstoff habe und mehr dem Chlor nahe stehe. Jenes Radikal könne aber in der Essigsäure (diese nach dem Typus Wasser betrachtet) eben so gut die Hälfte des Wasserstoffs vertreten und so eine Säure bilden, wie in andern Fällen die Hälfte des Wasserstoffs im Wasser durch ein Metall ersetzt und dadurch eine Basis und in noch andern Fällen die eine Hälfte Wasserstoff durch ein Säureradikal und die andere Hälfte durch ein Metall ersetzt und dadurch ein Salz gebildet werden könne.

Den Einwurf Kolbe's gegen die Säuretheorie und gegen die Formeln der Salze, welche Sesquioxyde in der Verbindung enthalten, beantwortet Will. folgendermaassen: der Anstoss, den man namentlich an Gerhardt's Formeln genommen, liegt in einer Verwirrung, welche das Wort chemisches Aequivalent in verschiedenem Sinne gebraucht. Die atomistische Betrachtung Will.'s über die mehrbasischen Säuren nimmt an, dass wenn ein zweibasisches Säureradikal in 2 Atomen Wasser die Hälfte des Wasserstoffs ersetzt, es die mit dem Wasserstoff verbundenen Elemente zusammenhält und daraus entsteht das Hydrat einer zweibasischen Säure, wenn aber eine äquivalente

Menge eines einbasischen Radicals dieselbe Menge Wasserstoff ersetzt, so bilden sich 2 Atome einer einbasischen Säure. Beispiel: die Untersalpetersäure N_2O_8 *) und schweflige Säure S_2O_4 sind äquivalente Mengen Säureradical, d. h. sie ersetzen dieselbe Menge Wasserstoff, wenn nun dies in 2 Atomen Wasser $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O_2 \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O_2$ geschieht, so entsteht

$\begin{matrix} H \\ N_2O_8 \\ H \end{matrix} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}$ und $\begin{matrix} H \\ S_2O_4 \\ H \end{matrix} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}$, erstere Verbindung, die Salpetersäure,

besteht aus 2 Atomen $\frac{HO_2}{NO_4}$, weil das Radical N_2O_8 2 Atome repräsentirt, die Schwefelsäure aber besteht nur aus 1 Atom, weil das Radical S_2O_4 untheilbar ist, oder mit andern Worten es ist 1 Atom S_2O_4 äquivalent mit 2 Atomen NO_4, von welchen letztern jedes für sich bei der Ersetzung des Wasserstoffs im Wasser wirkt. Analog ist es nun auch mit den basenbildenden Radicalen, von denen einige durch je 1 Atom mehr Wasserstoff zu ersetzen im Stande sind, als dies je 1 Atom anderer zu thun vermag, d. h. sie haben anderes Aequivalent; und einzelne Metalle giebt es, die Wasserstoff in zwei oder mehr bestimmten Proportionen ersetzen, d. h. mit verschiedenem Aequivalentgewicht auftreten können. Das Zinn z. B. ersetzt im Zinnchlorür nur halb so viel Wasserstoff als im Zinnchlorid. Aber obgleich das Aequivalent- oder Substitutionsgewicht (wie es Will. nennt) des Metalls in beiden Verbindungen verschieden ist, bleibt doch sein Atomgewicht dasselbe. Das Eisen ersetzt im Oxydul eine Menge Wasserstoff mit einem Gewicht $= 28$, im Eisenoxyd aber sind mit derselben Menge Sauerstoff nur $^2/_3$ so viel Eisen verbunden, d. h. im Eisenoxydul ersetzen 1 Atom Eisen ($= 28$) 1 Atom Wasserstoff und im Eisenoxyd 2 Atome Eisen 3 Atome Wasserstoff. Dass Gerhardt für diese zweierlei Aequivalente des Eisens die Formeln Fe und Feβ anwendet, soll weiter nichts andeuten als die

*) Hier sind die allgemein gebräuchlichen Atomgewichte $H = 1$, $N = 14$, $S = 16$, $O = 8$ u. s. w. unter den Symbolen H, O u. s. w. zu verstehen.

relativen Verbindungsverhältnisse der Elemente in Eisenoxydul- und Oxydsalzen, keine Vorstellung von der atomistischen Constitution. Um letztere durch die Formeln anzudeuten, zieht es deshalb Will. vor, das Atomgewicht des Metalls in seinen verschiedenen Verbindungen in die Formel aufzunehmen und z. B. zu schreiben für benzoësaures Eisenoxydul $\genfrac{}{}{0pt}{}{Bz}{Fe}O_2$ und für das Oxydsalz $\genfrac{}{}{0pt}{}{Bz_3}{Fe_2}O_6$ ($Bz = C_{14}H_5O_2$).

LVI.

Jodpyromekonsäure. Allgemeine Methode, Jod mit organischen Körpern zu verbinden.

Als J. F. Brown (Philos. Magaz. VIII, No. 51, p. 201) versuchte, auf dieselbe Art wie er früher (s. dies. Journ. LVIII, 230) Brompyromekonsäure dargestellt hatte, auch die entsprechende Jodverbindung zu gewinnen, gelang es ihm nicht; dagegen bildete sich die gewünschte Jodverbindung mittelst Bromjod und Chlorjod. Letzteres wandte der Verf. hauptsächlich an und bereitete es auf folgende Weise: ein schneller Chlorstrom wurde durch fein gepulvertes in wenig Wasser suspendirtes Jod geleitet und vor der völligen Auflösung des sämmtlichen Jods unterbrochen; dabei rührte man beständig um und hielt die Flüssigkeit so kühl als möglich.

Giesst man so bereitete frische Chlorjodlösung in eine kalt gesättigte Lösung von Pyromekonsäure, so entfärbt sich erstere sofort und die neue Säure setzt sich in kleinen schönen Tafeln in reichlichster Menge ab. Heisse Lösungen und Ueberschuss von Chlorjod darf man nicht anwenden, sonst wird die Säure gefärbt durch weitere Zersetzungsprodukte. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung darstellen $C_{10}H_4O_6 + JCl = C_{10}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{J}O_6 + HCl$.

Die *Jodpyromekonsäure*, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, scheidet sich in farblosen sehr glänzenden Tafeln aus, die sich nur schwach in kaltem, besser in kochendem Wasser lösen und daraus in langen dünnen Nadeln krystallisiren. Durch kochende Kalilauge und durch starke Salpetersäure wird die Säure zersetzt, mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie einen gelblich weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine tief purpurrothe Färbung. Sie verliert bei 100° C. nichts an Gewicht, schmilzt bei höherer Temperatur zu einer schwarzen Flüssigkeit und wird dann bei weiterem Erhitzen plötzlich unter reichlicher Jodentwickelung zersetzt.

Die Elementaranalyse der Säure war nicht leicht zu bewerkstelligen und gelang nur dadurch, dass in dem Verbrennungsrohre, wo die Substanz mit $\dot{\text{Pb}}\dddot{\text{Cr}}$ und $\dot{\text{Pb}}$ gemengt erhitzt wurde, metallisches Blei sich befand, welches das Jod band. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

			Berechnet.	
C	25,750	25,25	25,19	nach der Formel $N_{10}H_3JO_6$.
H		1,48	1,26	
O		—	20,17	
J	52,903	—	53,38	

Die Säure ist einbasig, scheint kein Ammoniaksalz zu bilden. Das *Barytsalz* scheidet sich in feinen Nadeln, $\dot{\text{Ba}}C_{10}H_3JO_6$, aus, die wenig löslich in heissem wie kaltem Wasser und Alkohol sind. Das *Bleisalz*, $\dot{\text{Pb}}C_{10}H_3JO_6$, bildet ein farbloses amorphes Pulver, welches beim Glühen mit $\dot{\text{Pb}}\dddot{\text{Cr}}$ freies Jod entwickelt.

Die Mutterlauge, aus welcher die Jodpyromekonsäure sich ausschied, enthält, falls bei ihrer Darstellung ein Ueberschuss von Chlorjod angewendet wurde, noch eine andere Substanz, die durch hinlänglichen Zusatz von Kali und Schütteln der Flüssigkeit dunkelgelb ausgeschieden und aus Alkohol in hellgelben hexagonalen Tafeln von schönem Glanz und Saffrangeruch krystallisirt erhalten werden kann. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, werden von starker Salpetersäure heftig angegriffen, eben so von kochender $\text{H}\overline{\text{S}}$ unter Entwickelung von Jod, reagiren nicht auf Lak-

mus und sublimiren unverändert weit unter 100° C. Die Zusammensetzung derselben ist $C_6H_4J_8O_6$ und der Verf. nennt sie *Jodmekon.* Die Entstehung erklärt sich aus der Pyromekonsäure, aus welcher die Substanz direct (eben so auch aus Jodpyromekonsäure, aus Mekonsäure und Komensäure) dargestellt werden kann, durch folgende Gleichung:
$C_{10}H_4O_6 8JCl$ u. $8\dot{H} = C_6H_4J_8O_6, 4\ddot{C}$ u. 8HCl.

Es scheint als ob das Jodmekon zu Pyromekonsäure u. s. w. in derselben Beziehung stehe, wie das von Cahours entdeckte Bromoxaform zur Citronensäure und wenn man annehmen darf, dass bei gehöriger Vorsicht aus citronensaurem Kali nur jene Verbindung entstehe, so wäre deren Bildung auch analog der des Jodmekons
$C_{12}H_5O_{11}\dot{K}_3$, 14Br u. $2\dot{H} = 6\ddot{C}$, 3KBr, 6HBr u. $\underbrace{C_6HBr_5O_4}_{\text{Bromoxaform}}$.

Die Einwirkung des Chlorjods auf andere Substanzen hat dem Verf. bisher nicht sehr befriedigende Resultate geliefert. Chlorwasserstoff-Codeïn gab ein wenig beständiges Produkt, dessen hellgelbes Platinchloriddoppelsalz der Formel $C_{36}{}^{H_{19}}_{J_2}NO_6HCl + PtCl_2 + \dot{H}$, also einen Dijodcodeïn, entsprach.

LVII.
Ueber Benzaminsäure.

Neuere Versuche über die Beziehung der Carbanilidsäure zur Benzaminsäure (s. dies. Journ. LX, 110) veranlassten Gerland zunächst zu einer verbesserten Darstellungsweise der Benzaminsäure (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 185), welche in Folgendem besteht:

Man reibt Benzoësäure mit ihrem doppelten Gewicht Salpeter innig zusammen und giesst ein dem Salpeter gleiches Gewicht englische Schwefelsäure unter Umrühren dazu. Die Masse wird dann bis zum Erweichen oder bei

kleinen Mengen selbst bis zum Schmelzen erwärmt, um eine vollständige Zersetzung zu bewirken. Das schwefelsaure Kali erstarrt beim Erkalten zuerst, und man kann die Nitrobenzoësäure als ölige Flüssigkeit abgiessen, welche bei weiterem Abkühlen auch fest wird und durch zweimalige Krystallisation sich rein erhalten lässt.

Um aus ihr die Benzaminsäure zu gewinnen, kochte der Verf. ihre wässerige Lösung in überschüssigem Ammoniak unter anhaltendem Zuleiten von Schwefelwasserstoffgas. Aus dem rasch eingedampften und mit Essigsäure versetzten Filtrat scheidet sich die Säure fast farblos aus und wird ohne Blutkohle durch einige Krystallisationen aus Wasser völlig farblos. Die Zersetzung der Nitrobenzoësäure in alkoholischer Lösung ist nicht so vortheilhaft, weil die gewonnene Benzaminsäure stark gefärbt ist und die dicke Mutterlauge einen grossen Theil zurückhält.

Die auf die angegebene Weise erhaltene Benzaminsäure bildet entweder harte krystallinische Massen oder bei langsamen Abkühlen schöne durchsichtige Krystalle (wie die Carbanilidsäure), die an der Luft bald trübe werden und ohne ihr Gewicht zu ändern, zerfallen. Aus alkoholischer Lösung erhält man amorphe Säure, die wieder in krystallinische übergeführt werden kann, wenn sie oder ihre Salze in Lösung etwas über der Temperatur des kochenden Wassers erhalten werden. Die Benzaminsäure ist mit Chancel's Carbanilidsäure als identisch zu betrachten.

Bei seinen früheren Versuchen (s. dies. J. LX, 112) erhielt der Verf. durch Einwirkung von $\dddot{N}$ auf Benzaminsäure einen rothen harzartigen Körper, den er auch jetzt von neuem darstellte, wiewohl weniger intensiv gefärbt, und in seiner Zusammensetzung ebenfalls schwankend fand. Als derselbe, in Wasser suspendirt, weiter mit $\dddot{N}$ behandelt wurde, entwickelte sich Stickstoff und man erhielt eine rothe Lösung, aus welcher beim Erkalten eine gefärbte Säure sich ausschied, die durch Blutkohle gereinigt, ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Pulver, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Alkohol lös-

lich, darstellte. Die Säure ist unveränderlich an der Luft, verliert lufttrocken Nichts, treibt $\ddot{C}$ aus und neutralisirt die Alkalien, schmilzt und destillirt unverändert, verflüchtigt sich auch mit Wasserdämpfen. Der Verf. fand ihre Zusammensetzung $C_{14}H_6O_6$ und nennt sie *Oxybenzoësäure.* Sie ist mit Salicylsäure isomer, aber nicht identisch, denn sie unterscheidet sich durch das Verhalten gegen Eisenchlorid, Salpetersäure und durch ihre undeutliche Krystallbildung. Die mit der Benzaminsäure isomere Anthranilsäure wird durch $\dddot{N}$ ebenso zerlegt und das Produkt (Salicylsäure) ist mit dem andern (Oxybenzoës.) auch isomer, aber verschieden. Dies stellt sich durch die Formel so dar:

$$\underbrace{\dot{H}\left\{\begin{matrix}CO\\CO_2\end{matrix}\right. C_{12}\begin{matrix}H\\H_5\end{matrix}\Big\}N}_{\text{Anthranilsäure.}} \text{ und } \dddot{N} = \underbrace{C_{12}\begin{matrix}H_5O\\HO\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}}_{\text{Salicylsäure}} \text{ und } 2N \text{ und } \dot{H} \text{ (Kolbe)}$$

$$\underbrace{\dot{H}\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right)^\frown C_2,O_3}_{\text{Benzaminsäure.}} \text{ und } \dddot{N} = \dot{H}\left(C_{12}\begin{matrix}H_4O\\HO\end{matrix}\right)^\frown C_2,O_3 \text{ u. } 2N \text{ und } \dot{H}$$

Die Salze der Oxybenzoësäure mit Alkalien sind leicht löslich und schwierig krystallisirbar, die mit alkalischen Erden schwer löslich und krystallisiren in Nadeln, die mit den Oxyden der schweren Metalle in Wasser und Alkohol unlöslich. Das Bleisalz bestand aus $\dot{P}bC_{14}H_5O_5$. Die Oxybenzoësäure zersetzt sich beim raschen Erhitzen, namentlich mit Kalkhydrat, in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure ($\dot{H}C_{14}H_5O_5 = \dot{H}C_{12}H_5O + 2\ddot{C}$).

Durch Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wird Oxybenzoësäure schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, es bildet sich eine in schönen rhombischen Krystallen sich ausscheidende Säure von widrig bitterem Geschmack, die bei 100° getrocknet aus $C_{14}H_5NO_{10} = \dot{H}\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)^\frown C_2,O_3$ besteht und vom Verf. *Nitrooxybenzoësäure* genannt ist.

Die Nitrooxybenzoësäure liefert mit Kali ein leicht krystallisirbares, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, goldgelbe Prismen, dem pikrinsauren Kali ähnlich; die Analyse ergab als Zusammensetzung $\dot{K}C_{14}\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}O_5$.

Durch Schwefelammonium zersetzt sich die Nitrooxybenzoësäure unter Abscheidung von Schwefel und wahrscheinlich entsteht dabei eine der Benzaminsäure analoge Aminsäure.

Durch stärkere Salpetersäure können aus der Oxybenzoësäure noch mehr — nämlich 2 und 3 — Atome Wasser verdrängt werden und es entstehen Nitrosubstitutionsprodukte.

Ob sich aus diesen die ursprüngliche Substanz wieder herstellen lasse, versuchte der Verf. mit der Benzaminsäure, indem er dieselbe anhaltend mit Braunstein und Wasser kochte. Es entwich dabei Stickstoff mit Spuren von Kohlensäure. Nach mehrtägiger Behandlung fällte essigsaures Blei aus der Lösung etwas Farbstoff und aus dem Filtrat schied sich benzoësaures Bleioxyd aus, welches durch HS zersetzt die Benzoësäure rein und mit allen Eigenschaften und der richtigen Zusammensetzung lieferte.

Rascher als Braunstein zersetzt übermangansaures Kali die Benzaminsäure und noch energischer $\dot{K}\dddot{C}r_2$ und $\dot{H}\dddot{S}$, im letzteren Fall aber entweicht viel Kohlensäure und die Zersetzung greift tiefer. Ebenso wirkt Chlor.

$$\dot{H}C_{14}{}^{H_4}_{NH_2}O_3 \text{ und } O = \dot{H}C_{14}H_5O_3 \text{ und } \dot{H} \text{ und } N$$

$$\ldots \quad \dot{Cl} = \dot{H}C_{14}H_5O_3 \text{ und } HCl \text{ und } N.$$

LVIII.
Zur Kenntniss des Leucins.

Das zu seinen Versuchen angewendete Leucin stellte Gössmann (Ann. der Chem. und Pharm. XCI, 129) theils aus Käse, theils aus dem Nackenband eines Pferdes dar. (S. dies. Journ. LVIII, 62). Zur Reinigung wurde es im gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure kalt gelöst, dann mit eben so viel Wasser versetzt und 10—12 Stun-

den unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Nach dem Erkalten und Entfernen der oben schwimmenden Fettschicht sättigte man die hinreichend verdünnte Lösung mit Kalkmilch, entfernte den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure und reinigte das krystallisirte Leucin durch Thierkohle und Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das so gewonnene Leucin war weiss, sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol löslich, verflüchtigt sich, in einem Luftstrom vorsichtig erhitzt, vollständig unzersetzt, ohne zu schmelzen, und bildet an der Luft weisse wollige Flocken. Plötzlich erhitzt schmilzt es und hinterlässt dann kohligen Rückstand. Es bildet mit Schwefelsäure schöne Krystalle, auch mit Salpetersäure und mit verschiedenen Salzen, wie Gerhardt, Laurent und Cahours schon beobachteten (*Compt. rend.* *XXVII*, 256. 265). Aber gefällt wird durch Salze die Leucinlösung nicht, auch nicht durch salpetersaures Quecksilberoxyd, wie schon gleichfalls Zollikofer im Widerspruch mit den bisherigen Angaben fand. Im luftfreien Raume erhält sich Leucinlösung unzersetzt, wenn nicht andere leicht oxydirbare organische Stoffe anwesend sind. Im letztern Fall entwickelt sich Geruch nach Ameisensäure und es bildet sich Valeriansäure neben Ammoniak.

Leucin-Kupferoxyd, $\dot{C}u + C_{12}H_{13}NO_4$, scheidet sich in tiefblauen körnig-krystallinischen Massen aus einer langsam verdampfenden mit Kupferoxydhydrat kochend gesättigten Leucinlösung aus. Eine mit Leucin versetzte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd kann mit Kali gekocht werden, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Frisch gefälltes $\dot{C}u\dot{H}$ löst sich reichlich in Leucinlösung.

Leucin-Quecksilberoxyd bildet sich theils durch Fällung einer mit Leucin vermischten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd durch Kali, theils durch Auflösen frisch gefällten Quecksilberoxyds in Leucinlösung. Letzteres Präparat scheidet sich beim vorsichtigen Verdampfen weiss und körnig aus und enthielt 45,2 p. C. $\dot{H}g$, welches nahezu $\dot{H}gC_{12}H_{13}NO_4$ (mit 47,3 p. C $\dot{H}g$ der Rechnung nach) entspricht.

Mit *Bleioxyd* bildet Leucin, wie mit dem Kupferoxyd zwei Classen von Verbindungen lösliche und unlösliche, jedoch von wenig constanter Zusammensetzung. Nach der von Strecker angewendeten Methode, mit essigsaurem Bleioxyd vermischte Leucinlösung kochend mit Ammoniak vorsichtig zu versetzen, erhielt der Verf. dem Lithionglimmer ähnliche blättrige Krystalldrusen mit grünlichem Schein, die ohne ihre Form zu ändern beim Erhitzen gelb, dann rothbraun wurden und aus $\dot{P}b_9C_{12}H_{13}NO_4$ bestanden.

Wird Leucin mit Chlor in alkalischer Lösung behandelt, so zeigen sich zunächst dieselben Zersetzungsprodukte wie bei den Amidsäuren; aber es ist nicht vortheilhaft auf diese Weise die Leucinsäure darzustellen, da die Ausbeute zu gering wird. Leitet man Chlor bis zur Sättigung des Alkalis ein, so wird das Leucin weiter zerlegt: es entwickelt sich zuerst Chlorcyan, hierauf Blausäure und dann eine ölartige, in viel Wasser lösliche, wie Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, die, mit Kalilauge destillirt, in Ammoniak und Valeriansäure zerfällt, also Valeronitril ist. Eben so enthielt die alkalische Flüssigkeit von der ersten Destillation noch Valeriansäure.

Nach der Ansicht des Verf. besteht demzufolge das Leucin aus dem Amid der Leucinsäure und dies aus Valeral-Ameisensäure und die Zersetzung erklärt sich so:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_2}_{\text{Valeral.}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}} = \underbrace{\dot{H}C_{12}H_{11}O_5}_{\text{Leucinsäure.}}$$

$$\dot{H}C_{12}H_{11}O_5 + NH_3 - 2\dot{H} = \underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}}$$

$$C_{12}H_{13}NO_4 + 3O = \dot{H}C_{12}H_{11}O_5 + N + \dot{H}$$

(Zerlegung des Leucins durch $\dddot{N}$)

$$\dot{H}C_{12}H_{11}O_5 + 4O = \underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Valeriansäure.}} + 2\ddot{C} + 2\dot{H}$$

Wirkt unterchlorige Säure auf Leucin, so wird die Zersetzung

$$C_{12}H_{13}NO_4 + K\dot{C} + \dot{C}l = KCl + C_{10}H_{10}O_4 + C_2NH + \dot{H}$$

$$\text{und } C_2NH + \dot{C}l = CyCl + \dot{H}$$

$$C_{12}H_{13}NO_4 + 3O = C_{10}H_{10}N + 2\ddot{C} + 3\dot{H}.$$

Ob sich, analog dem Alanin, aus Valeral, Blausäure und Ammoniak eine mit dem Leucin isomere oder identische Verbindung darstellen lässt, werden Parkinson's Versuche lehren (s. dies. Journ. LXII, 286).

LIX.
Notizen.

1) *Untersuchung der Cerebrospinalflüssigkeit.*

In Bezug auf die Annahme Bussy's (*Bullet. de l'Acad. de Medicin. Decbr.* 1852), dass die Fähigkeit der Cerebrospinalflüssigkeit, alkalische Lösung von Kupferoxyd zu reduciren, auf ihren Gehalt an Traubenzucker beruhe, hat Will. Turner (*Chem. Gaz.* 1854. No. 284, p. 314) drei Proben solcher Flüssigkeit untersucht, und fand mit Ausnahme des freiwilligen Coagulirens bei der 3ten, bei allen folgende Eigenschaften:

1) Spec. Gew. = 1,006, 2) alkalische Reaction, 3) kein freiwilliges Coaguliren nach längerem Stehen, 4) Opalesciren nach längerem Erhitzen, weisser Niederschlag beim Zusatz von Salpetersäure, 5) schwache Rothfärbung beim Kochen mit Kalilösung, Ausscheidung weniger weisser Flocken, 6) Reduction des blauen Kupferoxyds zu dem rothen Oxydul im Wasserbad, sowohl vor als nach der Gerinnung des Albumins, 7) Keine Reaction auf ein mit Zinnchlorid getränktes Flanellstück (Maumené's Zuckerprobe), 8) Keine Gasentwicklung mit Hefe.

Aus dem geringen spec. Gewicht liess sich schon schliessen, dass die fragliche Flüssigkeit keinen Stärkezucker enthielt und trotz der Andeutungen der übrigens trügerischen Reactionen zeigte sich dies auch wirklich, denn die nach einigen Tagen in Fäulniss übergegangene Flüssigkeit reducirte, filtrirt, nicht mehr Kupferoxyd.

Dass übrigens auch stickstoffhaltige Körper, wie Leucin,

das Kupferoxyd reduciren, wiewohl nicht so schnell als Zucker, lehrten directe Versuche.

Welcher Körper aber in der Cerebrospinalflüssigkeit die Reduction des Kupferoxyds bewirkt, bleibt noch zu erforschen übrig. Nur das steht fest, dass er nicht Traubenzucker ist und dass seine Entstehung nicht nach Bernard's Muthmaassung analog den durch Irritation der Basis des *nerv. vag.* und *enceph.* gebildeten erklärt werden kann.

---

2) *Ueber die Oxydation des Ammoniaks im menschlichen Körper.*

Mit Rücksicht auf Bence Jones' Angabe (ds. Journ. LVIII, 60), dass sich Ammoniak im menschlichen Organismus theilweis in Salpetersäure umwandle, hatte Jaffé (dies. Journ. LIX, 238) einige Versuche angestellt, aus denen er den Schluss zog, B. Jones' Methode sei nicht geeignet gewesen, unzweideutig Salpetersäure nachzuweisen, da bei den Versuchen $\ddot{S}$ frei geworden, welche ebenfalls eine Reduction des Jodkaliums bewirke. Gegen diese Einwürfe und die Gegenversuche Jaffé's macht nun B. Jones Folgendes geltend (Phil. Mag. Vol. VIII, No. 51, pag. 217):

In England ist man durchaus noch nicht damit bekannt, dass schweflige Säure Jodwasserstoff zersetzt. Im Gegentheil sollte sie theoretisch betrachtet kein Jod frei machen und beim Versuch thut sie dies nicht nur nicht, sondern sie hindert sogar in Price's Probe das Freiwerden von Jod bei Anwesenheit von salpetriger Säure oder vernichtet die etwa zum Vorschein gekommene Blaufärbung des Stärkekleisters.

Es wurde eine Lösung aus etwas geschmolzenem Salpeter gemacht und mit ihr die Price'sche Probe angestellt (Stärke, Jodkalium und verdünnte Salzsäure); hatte man zuvor reine schweflige Säure hinzugefügt, so blieb die sonst sogleich eintretende Blaufärbung aus. Wurde zu der Lösung von Jodkalium, Stärke und verdünnter Salzsäure etwas schweflige Säure gesetzt, so wurde ebenfalls

keine Zersetzung der Jodwasserstoffsäure wahrgenommen. Wandte man aber statt reinen Jodkaliums ein mit jodsaurem Kali vermischtes Salz an, dann trat sogleich die Blaufärbung ein und B. Jones vermuthet, dass in den Jaffé'schen Versuchen ein solches unreines Jodkalium gedient hatte.

Inzwischen hat Lehmann doch Recht, wenn er Price's Probe bei Anwesenheit von schwefliger Säure fehlerhaft nennt, aber nicht deshalb, weil sie, wie die salpetrige Säure, Jod frei mache, sondern im Gegentheil weil sie das Freiwerden des Jods selbst bei Anwesenheit von salpetriger Säure hindert.

Die Bildung von schwefliger Säure beim Destilliren des Urins giebt B. Jones zu, namentlich wenn man die Destillation zu weit treibt.

In Bezug auf den Einwand Jaffé's, dass Urin mit Salpetersäure versetzt und mit Phosphorsäure destillirt keine Reaction auf salpetrige Säure gebe, machte B. Jones folgende Versuche:

1) 10 Unzen Urin, 20 Grain Salpeter und 1 Unze wasserfreie Phosphorsäure wurden destillirt. Das Destillat reagirte auf $\dddot{N}$ durch Indigo, $\dot{Fe}\dddot{S}$ und Price's Probe.

2) Eben so verhielt sich ein Destillat aus 5 Unzen Urin, 5 Gran Salpeter und $1^1/_2$ Unzen wasserfreier Phosphorsäure, wobei der Rückstand in der Retorte schleimig geworden war.

3) Als 3 Unzen Urin, $1^1/_2$ Grain Salpeter und 3 Drachm. glasige Phosphorsäure destillirt wurden, das Destillat neutralisirt und verdampft war, erhielt man keine Reaction auf salpetrige Säure; als aber statt der Phosphorsäure Schwefelsäure in Anwendung kam, gab das Destillat deutliche Reaction auf salpetrige Säure.

Man kann also mittelst Phosphorsäure die Salpetersäure abdestilliren, aber unter gewissen Umständen (wenn der Gehalt an Salpeter sehr gering war) ist Schwefelsäure vorzuziehen.

Auch wandte der Verf. die Methode der Abscheidung der Salpetersäure durch Phosphorsäure auf einen Urin an.

welcher 6 Stunden nach dem Genuss von 2 Drachmen Salmiak in 7 Unzen Wasser gelassen war. Das Destillat von 12 Unzen des Urins gab keine Spur salpetriger Säure zu erkennen; als aber in einem andern Versuch statt Phosphorsäure Schwefelsäure gebraucht wurde, gab das durch $\dot{Na}\ddot{C}$ neutralisirte Destillat sowohl Reaction mit Indigo und Eisenvitriol, als auch mit Price's Verfahren, verlor indessen diese Eigenschaft innerhalb eines Tages an der Luft.

In andern Versuchen wurde der Urin eines Gesunden mit Schwefelsäure destillirt und gab keine Anzeichen von der Anwesenheit der $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$. Als aber das Individuum zwei Drachmen Salmiak in 7 Unzen Wasser genommen, zeigte die erste Portion des Destillats von dem 4 Stunden später gelassenen Urin keine Reaction mit Stärke, die zweite jedoch, leicht alkalisch gemacht, reagirte unzweideutig auf Indigo und nach Price's Verfahren.

B. Jones bleibt also dabei, dass Ammoniak in Salpetersäure theilweis übergehe und dass seine Prüfungsmethode keine Fehler in sich trug, welche zu falschen Schlüssen leiteten.

---

3) *Häufiges Vorkommen des Indigo im menschlichen Urin.*

Nach seinen frühern Mittheilungen (dies. Journ. LXI, pag. 382) hat Hill Hassall das Auftreten des Urins im menschlichen Harn häufiger beobachtet, als er selbst zu erwarten geneigt war.

Nachträglich hat er sich noch genauer davon überzeugt, dass der fragliche blaue Farbstoff Indigo war, indem er ihn in Isatin und Anilin umwandelte (*Chem. Gaz.* 1854. No. 284, p. 320).

Zu dem Hämatin und Urinpigment glaubt der Verf. den Indig in naher Beziehung stehend und zwar betrachtet er ihn als Mittel, um einen Ueberschuss an Kohlenstoff aus dem Körper wegzuschaffen, welches namentlich dann stark beansprucht wird, wenn die gewöhnlichen Werkzeuge zur Entfernung des Kohlenstoffs, die Lungen, durch Krankheit in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt sind.

4) *Ueber Excremente.*

Die gesunden Excremente der Menschen enthalten nach W. Marcet (*Chem. Gaz.* 1854. No. 287, pag. 378) einen eigenthümlichen Stoff, welchen der Verf. *Excretin* nennt, eine fette Säure mit den Eigenschaften der Margarinsäure, einen Farbstoff, ähnlich dem im Blut und Urin, eine körnige noch näher zu untersuchende Substanz, eine fettige Säure, die *Excretolinsäure*, und keine Buttersäure, auch keine Milchsäure.

Das Excretin ist leicht in kaltem und heissem Aether, sparsam in kaltem Alkohol löslich, reagirt alkalisch, ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 95 — 96° C., verbrennt ohne Rückstand und enthält Stickstoff und Schwefel. In Kalilauge löst es sich in der Wärme nicht, durch verdünnte Mineralsäuren wird es nicht zersetzt.

Die Excretolinsäure ist olivenfarbig, schmilzt bei 25 bis 26° C., ist unlöslich in Wasser und siedender Kalilauge, schwach in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether löslich.

Die Fäces des Tigers, Leoparden, Hunds (mit Fleisch gefüttert), enthielten eine dem Excretin ähnliche, aber nicht damit identische Substanz, ferner auch Buttersäure.

Die Excremente des Crocodils enthalten Cholesterin, keine Harnsäure, die der Boa Harnsäure und kein Cholesterin.

Die Pflanzenfresser, wie Pferd, Schaaf, Hund (mit Brod ernährt), wildes Schwein, Elephant, Hirsch und Affe besassen in ihren Excrementen weder Excretin, noch Buttersäure, noch Cholesterin.

---

5) *Nachweisung von Stärke im Indigo.*

Von Dr. J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. W. Bd. XII.)

Die Verfälschung des Indigos mit Stärke ist eine häufig vorkommende, der Werth dieses Farbstoffes wird nicht nur dadurch um das Gewicht der beigemischten Stärke ver-

ringert, sondern der Indigo erhält in Folge der hygroskopischen Eigenschaft des Verfälschungsmittels die Fähigkeit, beträchtliche Mengen von Wasser aufzunehmen. Die Wichtigkeit eines sichern Verfahrens zur Ermittlung der Stärke im Indigo ermessend, hat bereits Persoz eine Untersuchungsweise angegeben*), welche darin besteht, dass er den Indigo längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure auskocht, um die etwa vorhandene Stärke in Zucker zu verwandeln, dann filtrirt, mit Kreide neutralisirt, von neuem filtrirt und abdampft, um den Ueberschuss des gelösten schwefelsauren Kalkes zu fällen, hierauf mit Bierhefe versetzt und endlich die Flüssigkeit gähren lässt. Die Menge des bei der Gährung gebildeten Alkohols soll nun proportional der vorhanden gewesenen Stärke sein.

Abgesehen von der Langwierigkeit dieses Verfahrens erfordert es sowohl bei der qualitativen als quantiven Ausführung so viele Vorsichten, dass es ein Fabrikant kaum ausführen wird, und zudem ist es nicht einmal empfindlich zu nennen. Im Falle es sich um blosse Nachweisung der Stärke im Indigo handelt, kann man weit schneller und sicherer zum Ziele gelangen.

Der zu prüfende gepulverte Indigo wird mit verdünnter Salpetersäure bis zur Entfärbung erhitzt, und zu der erkalteten Flüssigkeit dann etwas Jodkalium-Lösung gefügt. Die kleinste Menge von vorhanden gewesener Stärke wird jetzt durch die Bildung von Jodstärke angezeigt.

Eine etwas weniger empfindliche, aber selbst quantitative Bestimmung zulassende Ermittlung der Stärke besteht darin, den sehr fein gepulverten Indigo mit Chlorwasser bis zur Entfärbung zu maceriren und nachher der Flüssigkeit Jodkalium-Lösung zuzufügen. Grössere Mengen von Stärke lassen sich dann, da sie fast unverändert bleiben, auf passende Art selbst quantitativ bestimmen. Bei den meisten Indigo-Sorten dient hierzu nachstehendes Verfahren. Der nach der Behandlung mit Chlorwasser bleibende stärkehaltige Rückstand wird mit kaltem Wasser

---

*) Persoz: *Traité de l'Impression des Tissus. Paris 1846. Tome I, pag. 427.*

auf einem gewogenen Filter ausgewaschen, getrocknet und sein Gewicht ermittelt, worauf man denselben einäschert. Das Gewicht des Aschenrückstandes giebt, abgezogen vom ursprünglichen, blos getrockneten Rückstande die Menge der vorhanden gewesenen Stärke zur Differenz.

Dieses Verfahren giebt freilich keine vollkommen scharfen Resultate, allein es bietet bei leichter Ausführbarkeit mindestens dieselbe Genauigkeit wie jenes von Persoz dar.

---

6) *Erkennung von Jodstärke im Berlinerblau.*

Von Dr. J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. W. Bd. XII.)

Das Berlinerblau, nicht selten mit Stärke versetzt, kommt, da man diese Verfälschung leicht mittelst des Mikroskopes erkennen kann, in neuerer Zeit mit Stärkekleister vermischt im Handel vor, der mit Jodtinctur gebläuet ist. Dieser Betrug durch Zusatz von Jodstärke giebt sich, wenn namhafte Mengen von letzterer vorhanden sind, durch blosses Auskochen mit Wasser zu erkennen, weil dabei der bekannte Geruch von Jodwasserstoff auftritt; sicherer aber, besonders bei kleinen Mengen vorhandenen Jods, wenn man während des Kochens in den oberen Theil der Eprouvette ein mit sehr verdünnter Salzsäure befeuchtetes, früher mit Stärkekleister überstrichenes Papier hält. Die kleinste Menge frei werdenden Jodwasserstoffs färbt dann das Stärkekleister-Papier schön blau.

Dass diese Probe auch beim Indigo anwendbar sei, wenn derselbe mit Jodstärke-Kleister verfälscht sein sollte, bedarf kaum einer Erwähnung.

LX.
Ueber die Zusammensetzung der Stearinsäure.

Von

L. Pebal,

Assistenten am chemischen Laboratorium des Joanneums in Gratz.

(Aus den Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. Bd. XIII.)

Der günstige Erfolg, welcher sich aus der von Heintz zur Trennung fetter Säuren angewandten Methode der partiellen Fällung ergeben hatte, bestimmte mich, die von Redtenbacher zu einer Zeit, wo die Methoden der Analyse minder ausgebildet waren, angegebene Zusammensetzung der Stearinsäure, mit Zuhülfenahme dieser verbesserten Methoden zu controliren. Inmitten meiner Versuche veröffentlichte Heintz seine Abhandlung über die Zusammensetzung des Hammeltalges, des Menschenfettes und des Wallrathes, worin für die Stearinsäure die Formel $C_{36}H_{36}O_4$ aufgestellt ist. Ich würde nun meine Arbeit sogleich unterbrochen haben, wenn ich im Stande gewesen wäre, aus der erwähnten Abhandlung die volle Ueberzeu- zu schöpfen, dass die von Heintz für reine Stearinsäure erklärte Substanz kein *Gemenge* fetter Säuren gewesen sein konnte.*)

Der Beweis für die Reinheit einer derartigen Säure ist nur dann hergestellt, wenn es *erwiesen* ist, dass sich dieselbe durch die geeigneten Scheidungsmittel in verschiedene Substanzen nicht zerlegen lässt.

Die Versuche von Heintz zielen nun allerdings darauf

*) Jeder, der sich mit Untersuchung fetter Säuren beschäftiget hat, wird einsehen, wie leicht man sich in diesem Punkte täuschen kann. Als Beleg dafür erinnere ich nur an das Schicksal der von Heintz selbst längere Zeit für reine Substanzen gehaltenen Anthropinsäure und der Margarinsäure. Ich glaube daher nicht anmassend zu erscheinen, wenn ich es unternehme, die nicht vollständig genügende Beweisführung von Heintz durch neue Versuche zu ergänzen.

ab, diesen Beweis zu liefern, ich glaube aber im Nachstehenden genügende Gründe zu geben, welche zeigen, dass die erwähnten Versuche nicht geeignet sind, jeden Zweifel über die Individualität der Heintz'schen Stearinsäure auszuschliessen. Heintz hat die für reine Stearinsäure gehaltene Substanz einer Krystallisation aus so viel Weingeist unterworfen, dass sich beim Erkalten der Lösung nur eine geringe Menge abschied. Die Säure war dadurch in ihren beobachteten Eigenschaften nicht verändert. Die Wiederholung dieser Operation führte zu demselben Resultate. Weiter hat Heintz die Säure durch Fällung mit essigsaurer Baryt- oder Bittererde in mehrere Theile geschieden und gefunden, dass dieselben sowohl im Schmelzpunkte, als in den übrigen beobachteten Eigenschaften mit der zum Versuche verwendeten Säure übereinstimmten. — Wie wenig Schmelzpunkt und andere physikalische Eigenschaften als Kriterien der Identität fetter Säuren, jetzt, wo man weder die Glieder der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ vollständig, noch ein Gesetz der Schmelzpunkte von Gemengen derselben kennt, zu bedeuten haben, indem dieselben immerhin noch verschiedenartige Gemenge sein können, ist wohl begreiflich. Ich glaube auch in meinen Versuchen eine gute Stütze für die Ansicht zu finden, dass der Schmelzpunkt nur einen sehr unsicheren Schluss auf die Zusammensetzung der betreffenden Säure erlaubt, und dass die Elementaranalyse bis jetzt das einzige Mittel ist, wodurch man sich Gewissheit verschaffen kann. Gegen die Versuche von Heintz wäre nun gar nichts einzuwenden, wenn er durch die Elementaranalyse der vorhin erwähnten Säureportionen eine genügende Uebereinstimmung der Zusammensetzung dieser Theile, sowohl unter sich, als mit der theoretischen Zusammensetzung, nachgewiesen hätte. Die Analysen von Heintz*) zeigen einen Abgang an Kohlenstoff von 0,2 bis zu 0,5 p. C.,

*)	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechn.	
Kohlenstoff	75,58	75,73	75,85	75,71	75,57	75,64	76,06	36C
Wasserstoff	12,64	12,59	12,67	12,71	12,85	12,67	12,68	36H
Sauerstoff	11,78	11,68	11,48	11,58	11,58	11,69	11,26	4O
	100	100	100	100	100	100	100	

von denen 0,1 dem gewöhnlichen Fehler der Analyse zugeschrieben werden könnte. Ich glaube, dass in dem gegebenen Falle solche Analysen eine unsichere Grundlage zur Aufstellung einer Formel bilden, weil hier die möglicher Weise verunreinigenden Substanzen in ihrer Zusammensetzung der vorausgesetzten Substanz sehr nahe kommen, und weil weder eine bekannte Entstehungsweise, noch die Natur der Zersetzungsprodukte, jenen Ersatz bietet, der in anderen Fällen noch viel weniger stimmende Analysen als vollkommen genügend erscheinen lässt.

Ist nun die Reinheit des Hydrates der Säure nicht vollständig dargethan, so hat die Analyse eines damit dargestellten Salzes selbst dann, wenn dieselbe, wie dieses bei den meisten von Heintz dargestellten Salzen der Fall ist, sehr gut mit der berechneten Zusammensetzung übereinstimmt, nur einen zweifelhaften Werth, indem dasselbe immerhin ein Gemenge verschiedener Salze sein kann. Dieses Bedenken ist ganz vorzüglich bei den festen fetten Säuren begründet, deren Sättigungspunkt für Basen so wenig markirt ist. Dafür sprechen auch alle älteren Untersuchungen fetter Säuren. Jeder Chemiker, welcher sich damit beschäftiget hat, stellte Salze seiner für rein gehaltenen Säuren dar, und fand die Zusammensetzung wenigstens einiger derselben seiner Ansicht günstig.

Obschon ich zu wiederholten Malen mit Verseifung von Hammeltalg begonnen, und Säureportionen so wie Salze derselben erhalten hatte, deren Analyse sehr gut mit der Heintz'schen Formel in Uebereinstimmung zu bringen waren, so konnte ich doch nie so viel davon darstellen, um mich durch weitere Versuche von ihrer Reinheit zu überzeugen. Diese zeitraubenden Versuche haben mich endlich auf den nachstehend beschriebenen Weg geleitet, wobei ich von der Benutzung des Bleizuckers als Scheidungsmittel nicht abging, weil er leicht zu beschaffen ist, und wegen seiner grossen Löslichkeit in Weingeist einigen Vorzug vor anderen Salzen zu verdienen schien.

Etwas mehr als 3 Pfund, durch Erhitzen im Wasserbade und Abpressen von den Geweben befreiten Hammeltalges wurden mit Kalilauge vollständig verseift. Das

durch Zerlegen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Gemenge von fetten Säuren (etwa 3 Pfund) wurde filtrirt und durch viermaliges Umkrystallisiren aus je 4 Mass 82 p. C. Weingeist und jedesmaliges starkes Abpressen von den flüssigen und leichter schmelzbaren Säuren befreit. 25 Loth des Rückstandes wurden in 5 grosse Glaskolben gleich vertheilt, in je 5 Mass 83 p. C. Weingeist gelöst und kochend mit je 1 Loth in Weingeist gelösten Bleizuckers gefällt. Nach etwa 10 Minuten andauerndem Kochen wurden die Niederschläge in warm gehaltenen Trichtern filtrirt und nach dem Abpressen vereinigt*). Diese 5 vereinigten Niederschläge, so wie die daraus abgeschiedene Säureportion bezeichne ich mit I. Die Filtrate, wieder zum Kochen erhitzt, mit derselben Menge Bleizuckers versetzt, und siedend filtrirt, gaben den Niederschlag II. Nach dem Erkalten des Filtrates krystallisirte die Portion III heraus, welche mir aber bei einer folgenden Operation durch ein Versehen verloren ging. Mit IV sei der durch Zusatz eines Ueberschusses an Bleizucker in der vom Niederschlag III abfiltrirten kalten Flüssigkeit erzeugte Niederschlag bezeichnet. Diese Bleisalze so wie alle übrigen wurden unter Weingeist mit Salzsäure zerlegt, die gebildeten Aether vollständig verseift, und die Seifen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die zur Analyse zu verwendenden Theile wurden durch mehrmaliges Auskochen mit reinem Wasser, und Trocknen zwischen Filtrirpapier von der anhängenden Schwefelsäure vollständig befreit, in wenig Weingeist gelöst, filtrirt, und der Krystallisation überlassen. Die Krystalle, zwischen Filtrirpapier durch Abpressen vom Weingeist befreit, wurpen in einem Uhrglase geschmolzen, längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, um jede Spur von Wein-

*) Diese Methode wurde bei allen Fällen befolgt. Die Bleizucker-Lösung wurde jedesmal unter Schwenken der zu fällenden Flüssigkeit sehr allmählich zugegossen. Ich bin bei früheren Versuchen nach der Heintz'schen Methode vorgegangen, wornach die Bildung eines Niederschlages in der heissen Lösung verhindert wird. Für meine Zwecke schien die erstere Methode vortheilhafter zu sein, da ich dadurch sogleich Säuren von hohem Schmelzpunkte erhielt.

geist zu entfernen und sorgfältig auf einen Kaligehalt geprüft.

Die der partiellen Fällung unterworfene Substanz hatte den Schmelzpunkt 66°. Die Schmelzpunkte und Quantitäten der getrennten Portionen waren folgende:

I. (6¼ Loth) 67,9°.

II. (zwischen 5 und 6 Loth) 67,4°.

III. ging verloren.

IV. (5 Loth) 58,5°.

Von der Portion I. wurden 6 Loth in 6 Mass Weingeist gelöst, kochend mit einer weingeistigen Lösung von 2 Loth Bleizucker gefällt, und heiss filtrirt. Die von diesem Niederschlage (I. 1) abfiltrirte Flüssigkeit, kochend mit der Lösung von 2 Loth Bleizucker versetzt, gab sehr wenig Niederschlag. Ich liess daher das Ganze erkalten und erhielt so das Bleisalz I. 2. Quantitäten und Schmelzpunkte der daraus geschiedenen Säuren waren:

I. 1. (bei 2½ Loth) Schmelzpunkt?

I. 2. (2½ Loth) 66,5°.

I. 0,3045 Grm. von I. 1 gaben im Sauerstoffstrome verbrannt*) 0,8456 Grm. Kohlensäure und 0,3463 Grm. Wasser.

II. 0,3018 Grm. derselben Substanz gaben 0,8394 Grm. Kohlensäure und 0,3455 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	75,73	75,85	75,79
Wasserstoff	12,61	12,72	—
Sauerstoff	11,66	11,43	—
	100,00	100,00	

Von dieser Substanz (I. 1) wurden 2¼ Loth in 5 Mass Weingeist gelöst, siedend mit der Lösung von 1 Loth Bleizucker gefällt und heiss filtrirt. Die von dem Niederschlage (I. 1 *a*) abfiltrirte Lösung setzte bei dem

*) Der Sauerstoff wurde aus einem Gasometer zugeleitet und nach vollendeter Verbrennung durch einen langsamen wenigstens ½ Stunde dauernden Strom von trockener und kohlensäurefreier atmosphärischer Luft verdrängt. Vor dem Glasschiffchen mit der Substanz befand sich noch eine etwa 20 Zoll lange Schichte von Kupferoxyd.

Erkalten das Bleisalz I. 1 b ab. Das Filtrat wieder heiss mit 1 Loth Bleizucker gefällt, gab den Niederschlag I. 1 c.

Diese Theile wogen:

I. 1 a (19,1 Grm.)	Schmelzpunkt	69,1°
I. 1 b (2,7 Grm.)	„	69,0°
I. 1 c (11,0 Grm.)	„	68,9°

I. 0,3033 Grm. von I. 1 a gaben 0,8438 Grm. Kohlensäure und 0,3483 Grm. Wasser.

II. 0,3049 Grm. von I. 1 b gaben 0,8448 Grm. Kohlensäure und 0,3488 Grm. Wasser.

III. 0,3050 Grm. derselben Substanz gaben 0,8469 Grm. Kohlensäure und 0,3512 Grm. Wasser.

IV. 0,3068 Grm. von der Portion I. 1 c gaben 0,8499 Grm. Kohlensäure und 0,3505 Grm. Wasser.

V. 0,2998 Grm. von I. 1 c lieferten 0,8324 Grm. Kohlensäure und 0,3450 Grm. Wasser.

Diese Substanzen enthielten somit in 100 Theilen:

	I. 1, a	I. 1, b			I. 1, c		
	I.	II.	III.	Mittel.	IV.	V.	Mittel.
Kohlenstoff	75,87	75,57	75,74	75,65	75,55	75,72	75,63
Wasserstoff	12,76	12,69	12,79	—	12,70	12,78	—
Sauerstoff	11,37	11,74	11,47	—	11,75	11,50	—
	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	

Dies sind ungefähr dieselben Zahlen wie sie Heintz zur Begründung der Formel $C_{36}H_{36}O_4$ angiebt. Diese verlangt in 100 Theilen:

	Aequiv.		
Kohlenstoff	36	216	76,05
Wasserstoff	36	36	12,68
Sauerstoff	4	32	11,27
		284	100,00

Es ist nun die Frage zu erörtern, ob diese Differenzen im Kohlenstoffgehalt auf Rechnung der Fehler der Analyse kommen, oder ob sie durch eine Verunreinigung bedingt seien; ferner ob die verunreinigende Substanz in grösserer Menge vorhanden sein könne?

Um über den ersten Punkt Aufschluss zu erlangen, fand ich für gut, den Grad der Genauigkeit meiner Analysen durch die Analyse von Zucker zu ermitteln.

I. 0,3075 Grm. bei 100° getrockneten, besten, vollkommen aschenfreien Rohrzuckers, gaben ganz unter denselben Verhältnissen verbrannt, wie sie bei den vorigen Analysen Statt hatten, 0,4748 Grm. Kohlensäure und 0,1828 Grm. Wasser.

II. 0,3048 Grm. gaben 0,4697 Grm. Kohlensäure und 0,1803 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{12}	72	42,10	42,11	42,03
H_{11}	11	6,43	6,60	6,56
O_{11}	88	51,47	51,29	51,41
	171	100,00	100,00	100,00

Man sieht, dass diese Methode der Verbrennung in Bezug auf den Kohlenstoff sehr genaue Resultate giebt. Verbrennt man etwas zu schnell, so kann übrigens 0,1 p. C. Kohlenstoff leicht verloren gehen.

Dass die obigen Differenzen weder in fehlerhaften Analysen, noch in einer Veränderung der Substanz durch die chemischen Agentien ihren Grund haben, geht aus der Berechnung der Kohlenstoffmenge des Gemisches der Portionen I. 1 a, I. 1 b und I. 1 c hervor. Diese ergiebt sich nach der Gleichung

$$\frac{p_1 q_1 + p_2 q_2 + p_3 q_3 + \ldots + p_n q_n}{q_1 + q_2 + q_3 + \ldots + q_n} = P$$

wenn man für $p_1, p_2, p_3 \ldots$ die in Procenten ausgedrückten Kohlenstoffgehalte der Substanzen, und für $q_1, q_2, q_3 \ldots$ deren Quantitäten setzt. Es ist dann $P = 75{,}76$. Die Theile I. 1 a, I. 1 b und I. 1 c würden also gemischt dieselbe Zusammensetzung zeigen, wie die Substanz I. 1, aus der sie durch Scheidung hervorgegangen sind. Der Abgang an Kohlenstoff kann somit nur durch die Annahme einer verunreinigenden Substanz erklärt werden. Da sich durch die Scheidung der Substanz I. 1 in 3 Portionen der Kohlenstoffgehalt der ersten derselben der Kohlenstoffmenge einer Säure $C_{36}H_{36}O_4$ nur etwas angenähert hat, ohne ihn zu erreichen, oder gar zu überschreiten, während der Gehalt an diesem Elemente in den folgenden Portionen ge-

sunken ist, so kann man (dafür sprechen auch die folgenden Versuche) nicht annehmen, dass sich in dem Gemenge eine Säure mit mehr als 36 Aequivalenten Kohlenstoff befunden habe. Die Substanz I. 1 also, so wie die daraus geschiedenen Theile, waren Gemenge einer Säure $C_{36}H_{36}O_4$ und einer oder mehrerer von geringerem Kohlenstoffgehalte. Nimmt man nun an, die verunreinigende Substanz wäre eine Säure $C_{34}H_{34}O_4$ gewesen, so lässt sich ihre Menge in der Portion I. 1 durch folgende Gleichungen bestimmen:

$$x + y = 100$$

$$76{,}05\ x + 75{,}56\ y = 75{,}79\ (x + y)$$

worin x Procente der Säure $C_{36}H_{36}O_4$, y solche der Säure $C_{34}H_{34}O_4$, 76,05 der Kohlenstoffgehalt in 100 Theilen der ersten, 75,56 dieser der zweiten sind. 75,79 ist das Mittel der gefundenen Kohlenstoffgehalte der Substanz I. 1. Daraus berechnet sich

$$y = 53.$$

Dieses Resultat scheint ganz unzuverlässig, weil der Werth von y, selbst bei geringen Differenzen der Analyse, bedeutend schwanken würde. Berechnet man aber den Gehalt an diesen Säuren in den Portionen I. 1 a, I. 1 b und I. 1 c aus den Analysen derselben, und dann diesen Gehalt für das Gemenge der erwähnten Portionen, so ergiebt sich nahezu dasselbe Resultat; denn es ist:

für I. 1 a . . . . y = 36,73
„ I. 1 b . . . . y = 81,63
„ I. 1 c . . . . y = 85,72

und somit nach obenstehender Formel:

$$\frac{36{,}73 \times 19{,}1 + 81{,}63 \times 2{,}7 + 85{,}72 \times 11{,}0}{19{,}1 + 2{,}7 + 11{,}0} = 56{,}8 \ldots$$

Gegen die Annahme einer solchen Verunreinigung kann man mit Recht die Schmelzpunkte geltend machen, welche sich sowohl bei den erwähnten Substanzen, als bei der von mir möglichst gereinigten Säure sehr wenig unterscheiden. Dagegen könnte man aber erwiedern, dass nach den Versuchen von Heintz die Säure $C_{34}H_{34}O_4$ nicht bekannt ist. Da die Palmitinsäure schon einen Schmelzpunkt von 62° hat, so dürfte sich der Schmelzpunkt der obigen Säure, wenn sie wirklich existirt, dem der Stearin-

säure bedeutend nähern. Die Ansicht von Heintz, dass in den Fetten blos Säuren von der allgemeinen Formel $C_{4n}H_{4n}O_4$ vorkommen sollten, kann einer weiteren experimentellen Begründung wohl nicht entbehren. Wenn man auch gefunden hat, dass durch Vermischung der Palmitinsäure mit Stearinsäure der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt wird, so ist damit noch immer kein allgemeines Gesetz ermittelt. Ich muss übrigens gestehen, dass mir selbst die obige Annahme weniger wahrscheinlich ist. Um für die Thatsachen eine Erklärung zu finden, bliebe dann nichts übrig, als den Werth von y durch die Annahme einer Säure mit bedeutend geringerem Kohlenstoffgehalte zu vermindern. Diese Ansicht gewinnt einigen Halt, weil es sehr wahrscheinlich ist, dass sich bei der Abscheidung der Bleisalze einerseits die Schwerlöslichkeit der Salze von Säuren mit hohem, und anderseits die grössere Verwandtschaft der Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalte geltend macht. Ich hoffe durch die weitere Untersuchung der Portion I. 1 c über diesen Punkt Aufklärung zu erhalten.

Um die Säure $C_{36}H_{36}O_4$ rein darzustellen, wurden $^3/_4$ Loth der Portion I. 1 a in 3 Mass Weingeist gelöst und siedend mit der Lösung von $^1/_2$ Loth Bleizucker versetzt. Erst nach einigem Kochen entstand der Niederschlag I. 1 a α, welcher heiss filtrirt wurde. Nach dem Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte das Bleisalz I. 1 α β. Weiterer Zusatz von Bleizucker brachte in der von letzterem Niederschlage abfiltrirten kalten Flüssigkeit keinen Niederschlag hervor. Nach Einengen der Flüssigkeit auf die Hälfte kamen nur wenige Flocken von Bleisalz zum Vorschein. Die Analysen der abgeschiedenen Säuren führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,3021 Grm. von I. 1 a α gaben 0,8402 Grm. Kohlensäure und 0,3490 Grm. Wasser.

II. 0,3033 Grm. derselben Substanz gaben 0,8439 Grm. Kohlensäure und 0,3491 Grm. Wasser.

III. 0,3036 Grm. von I. 1 a β gaben 0,8476 Grm. Kohlensäure und 0,3477 Grm. Wasser.

IV. 0,3030 Grm. der letzteren Substanz gaben 0,8443 Grm. Kohlensäure und 0,3485 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I. 1 a α		I. 1 a β		Berechnet.	
	I.	II.	III.	IV.		
Kohlenstoff	75,84	75,87	76,15	76,01	C_{36}	76,05
Wasserstoff	12,83	12,79	12,71	12,77	H_{36}	12,68
Sauerstoff	11,33	11,34	11,14	11,22	O_4	11,27
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Es wäre nun noch nöthig gewesen, einen Trennungsversuch mit der Portion I. 1 a β anzustellen, welche der Formel $C_{36}H_{36}O_4$ am besten entspricht; leider hatte ich den grössten Theil derselben schon zu andern Versuchen benutzt. Trotzdem glaube ich an der Richtigkeit der Heintz'schen Formel der Stearinsäure nicht länger zweifeln zu dürfen, da bei der letzten Scheidung offenbar eine Substanz von höherem Kohlenstoffgehalte hätte resultiren müssen, wenn eine Säure von mehr als 36 Aequivalenten Kohlenstoff vorhanden gewesen wäre.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte konnte ich leider kein Thermometer nach meinem Wunsche benutzen, da einer längst erfolgten Bestellung von Seite des Mechanikers noch immer nicht entsprochen wurde. Ich musste mich daher mit einem solchen begnügen, welches mir, seines kleinen cylindrischen Quecksilbergefässes wegen, noch am tauglichsten erschien. Dasselbe ist luftleer und erlaubt sehr gut eine Abschätzung von 0,1° C. Die Gleichförmigkeit des Kalibers lässt Einiges zu wünschen übrig, daher die Angaben bis zu Einem Grade ungenau sein können. Ich habe Schmelz- und Siedepunkt controlirt und die Angaben für den Normalbarometerstand umgerechnet. Die Ungleichförmigkeit im Kaliber, welche in einer sehr allmählichen Erweiterung der Röhre nach oben besteht, beeinträchtigt jedoch die Verlässlichkeit relativer Angaben von sich nahe stehenden Temperaturen ungemein wenig.

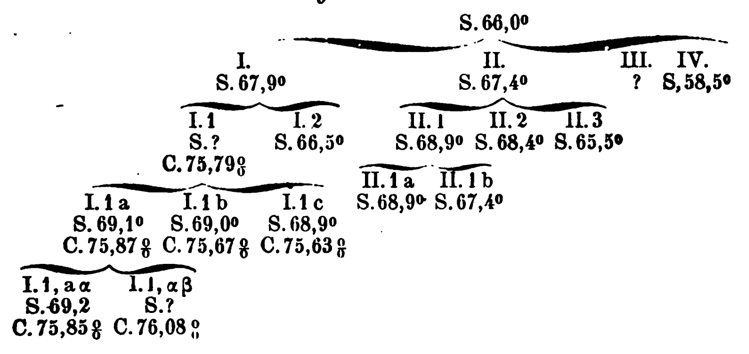
Die zu untersuchenden Substanzen wurden in möglichst dünnwandigen Glasröhren, von etwa $^1/_3$ Millimeter Durchmesser im Lichten, aufgesaugt, und diese, an dem Quecksilbergefässe des Thermometers befestigt, in einer entsprechend grossen Wassermenge sehr allmählich erwärmt. Zur Controle wurden nach den einzelnen Bestimmungen

die Röhrchen paarweise am Thermometer befestigt, und die Schmelzpunkte neuerlich beobachtet. Es ist dies ein Verfahren, welches zur Ermittlung kleiner Differenzen sehr zu empfehlen ist.

Zur besseren Uebersicht der gewonnenen Säureportionen habe ich in der folgenden Tabelle die Schmelzpunkte und Kohlenstoffgehalte derselben zusammengestellt.

Ich finde es unnöthig, die mit der Substanz II. gemachten Scheidungsversuche näher auseinander zu setzen, da sie ganz in der bereits angeführten Weise ausgeführt wurden.

Zur Scheidung verwendete Substanz.



Ein Blick auf die Zahlen zeigt, dass bei dieser Methode zur Trennung fetter Säuren vorzugsweise die *Schwerlöslichkeit* der Salze zur Geltung kommt; denn man kann nicht annehmen, dass mit dem Wachsen des Kohlenstoffgehaltes in der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ die Verwandtschaftskraft zunehme.

Zur Feststellung des Aequivalentes der Stearinsäure versuchte ich ebenfalls das Silbersalz derselben darzustellen, da Silberoxyd in der Regel selbst dann noch neutrale constant zusammengesetzte Verbindungen giebt, wenn andere Basen zu ungenügenden Resultaten führen. Zu dem Zwecke wurde möglichst gereinigte Stearinsäure in 98 p. C. Weingeist gelöst, in die siedende Lösung reines, schwach geglühtes kohlensaures Natron gebracht, und mit dem Sieden so lange fortgefahren, bis sich eine schwache

alkalische Reaction zeigte. Die Lösung wurde nun in einem warm gehaltenen Trichter vom ungelöst gebliebenen kohlensauren Natron abfiltrirt, und das Filtrat, mit etwas Wasser verdünnt, heiss mit einem Ueberschusse einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber gefällt. Der Niederschlag wurde dann mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier, über Schwefelsäure und endlich bei 100° getrocknet.

I. Das Silbersalz einer Portion Säure aus einer früheren hier nicht angeführten Versuchsreihe, deren Analyse 75,95 p. C. C und 12,92 p. C. H ergeben hatte, enthielt nach zwei Bestimmungen etwa 27,1 p. C. Silber. Da das Salz offenbar freie Säure enthielt, kochte ich dasselbe mit Weingeist aus. 0,4078 Grm. desselben gaben 0,1123 Grm. Silber.

II. 0,4131 Grm. aus der Portion I. 1 a β bereitet, gaben 0,1187 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Aequiv.	Berechn.		Gefunden.	
				I.	II.
Kohlenstoff	36	216	55,23	—	—
Wasserstoff	35	35	8,95	—	—
Sauerstoff	4	32	8,18	—	—
Silber	1	108,1	27,64	27,54	28,73
		391,1	100,00		

Das letztere Resultat lässt mich an der Zuverlässigkeit meiner Bereitungsweise zweifeln, und ich gebe zu, dass die Methode von Heintz sicherer zum Ziele führen mag. Die Schwierigkeit der Bereitung vollkommen constant zusammengesetzter Salze führte mich aber auf eine Verbindung, welche sich durch ihre leichte und sichere Darstellungsweise zur Feststellung des Atomgewichtes der Säure vor den Salzen empfiehlt, und ich zweifle nicht, dass dieses auch für andere feste fette Säuren gilt, immer natürlich vorausgesetzt, dass man sich durch vorläufige Scheidungsversuche von ihrer Reinheit überzeugt hat. Diese Verbindung ist das *Anilid* der Stearinsäure.

Versetzt man eine warme Lösung von Stearinsäure in Weingeist mit einem Ueberschusse von Anilin, so krystallisirt beim Erkalten reine Stearinsäure aus der Lösung.

Auch wenn man die mit Anilin versetzte Lösung mit Wasser fällt, bekommt man blos die Säure im Niederschlage. Destillirt man über Stearinsäure einen Ueberschuss von Anilin bei einer Temperatur des Oelbades von ungefähr 230° ab, so bildet sich aus aller vorhandenen Stearinsäure unter Abgabe von Wasser das Anilid derselben. Mehrere Male aus Weingeist umkrystallisirt, erscheint dasselbe in weissen, ungemein feinen glänzenden Nadeln. Geschmolzen erstarrt es beim Erkalten zu einer festen, strahlig-krystallinischen Masse. Sein Schmelzpunkt liegt bei 93,6°. Eine wässrige Lösung von salpetersaurem Silber zur Auflösung des Anilids in Weingeist gebracht, bringt keinen silberhaltigen Niederschlag hervor.

I. 0,3105 Grm. bei 100° getrocknet, aus derselben Säure dargestellt, wovon ein Theil zur Bereitung des vorhin unter I. angeführten Silbersalzes diente, gaben verbrannt 0,9121 Grm. Kohlensäure und 0,3268 Grm. Wasser.

II. 0,3098 Grm. gaben 0,9089 Grm. Kohlensäure und 0,3220 Grm. Wasser.

III. 0,3028 Grm. aus der Säure I. 1 a α bereitet, gaben 0,8874 Grm. Kohlensäure und 0,3149 Grm. Wasser.

IV. 0,3026 Grm. derselben Substanz gaben 0,8872 Grm. Kohlensäure und 0,3142 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich die Formel $C_{48}H_{41}NO_2$. Diese verlangt in 100 Theilen der Substanz:

			Berechnet.		Gefunden.			
					I.	II.	III.	IV.
48	Aeq.	Kohlenstoff	288	80,22	80,10	80,02	79,92	79,97
41	„	Wasserstoff	41	11,42	11,69	11,51	11,56	11,53
1	„	Stickstoff	14	3,90	—	—	—	—
2	„	Sauerstoff	16	4,46	—	—	—	—
			359	100,00				

Diese Verbindung entsteht somit aus je einem Aequivalent Anilin und Stearinsäure unter Abgabe von 2 Aequivalenten Wasser:

$$C_{12}H_7N \, . \, C_{36}H_{36}O_4 - 2HO = C_{48}H_{41}NO_2.$$

Aus den Analysen III. und IV. ersieht man, wie selbst eine, vielleicht minder bedeutende Verunreinigung der zur

Darstellung der Substanz verwendeten Säure in der Verbindung sich bemerklich macht.

In dem Umstande, dass neben dem Anilide kein Anil entstanden ist, glaube ich einen Grund mehr sehen zu dürfen, dass die Stearinsäure nicht zweibasisch ist; denn in der Mehrzahl der Fälle macht sich bei der Darstellung von Aniliden zweibasischer Säuren ein solcher Körper bemerklich.

Da die von Gerhardt entdeckte Bildungsweise der wasserfreien einbasischen Säuren und der Chloride ihrer sauerstoffhaltigen Radicale noch bei keiner der festen fetten Säuren studirt worden ist, so schien es mir interessant, die Einwirkung des Phosphoroxychlorides auf neutrales stearinsaures Kali zu untersuchen. Vollständig getrocknetes, neutrales stearinsaures Kali in einer Glasröhre mit einem Ueberschusse von Phosphoroxychlorid zusammengebracht, erwärmte sich nicht sehr bedeutend. Ich hielt deshalb die Reaction nicht für vollständig beendet, und setzte daher die zugeschmolzene Röhre einer Temperatur von etwa 150° aus. Die Masse quoll dabei zu einer Gallerte auf und färbte sich endlich etwas dunkler. Bei dem Oeffnen der erkalteten Röhre entwich nur etwas Dampf von Phosphoroxychlorid, welches letztere von den neu entstandenen Körpern abdestillirt wurde. Da diese Substanzen schwer flüchtig schienen, so fürchtete ich durch Destillation derselben die ohnedies geringe Menge derselben ganz zu verlieren. Ich behandelte daher die vom Phosphoroxychlorid möglichst befreite Substanz mit Aether, den ich für frei von Weingeist hielt. Die von den Salzen abfiltrirte Lösung eingedampft, hinterliess eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten sehr langsam krystallinisch erstarrte. Da ich bemerkte, dass sich die aus Aether umkrystallisirte Substanz durch Behandlung mit Weingeist nicht veränderte, so wiederholte ich die Krystallisation aus Weingeist so lange, bis die Krystalle vollständig farblos wurden. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 32,9°.

0,3231 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,9097 Grm. Kohlensäure und 0,3752 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Aethers der Stearinsäure:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{40}	240	76,92	76,79
H_{40}	40	12,82	12,91
O_4	32	10,26	10,30
	312	100,00	100,00

Wasserfreie Stearinsäure würde 78,55 p. C. Kohlenstoff verlangen.

Die Bildung des Aethers der Stearinsäure lässt voraussetzen, dass der oben zur Lösung angewendete Aether Alkohol enthalten hatte. Seine Entstehung lässt sich in folgender Weise erklären:

$$\underbrace{3C_{36}H_{35}KO_4}_{\text{Stearinsaures Kali.}} + \underbrace{PO_2Cl_3}_{\text{Phosphoroxychlorid.}} = \underbrace{PO_8K_3}_{\text{Phosphors. Kali.}} + \underbrace{3C_{36}H_{35}O_2Cl.}_{\text{Stearylchlorid.}}$$

und

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Alkohol.}} + C_{36}H_{35}O_2Cl = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{36}H_{35}O_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Aether der Stearinsäure.}} + HCl.$$

Da es sich also zeigte, dass der Aether als Lösungsmittel zur Scheidung des Stearylchlorides vom phosphorsauren Natron nicht brauchbar war, so versuchte ich bei einer neu bereiteten Substanz Schwefelkohlenstoff anzuwenden. Nach dem Verdampfen der damit bereiteten Lösung blieb eine Substanz zurück, welche beim Erkalten erstarrte und einen viel tiefer liegenden Schmelzpunkt hatte, als die Stearinsäure. Bei Behandlung mit Kalilauge schien sich ein Theil leichter verseifen zu lassen, als ein anderer. Natrium wirkte selbst in höherer Temperatur ungemein träge ein. — Ich bin leider durch den herannahenden Sommer an der weitern Untersuchung gehindert worden, da das immer unangenehme Arbeiten mit Phosphoroxychlorid bei höherer Temperatur völlig unerträglich wird.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet zu erwähnen, dass ich sowohl Aufnahme, als Durchführung dieser Arbeit der Anregung und Aufmunterung des Hrn. Prof. Gottlieb verdanke.

LXI.

Ueber Sesamöl und dessen Unterscheidung von Olivenöl.

Von

Dr. J. J. Pohl.

(A. d. Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissenschaften zu Wien. Bd. XII.)

Unter den Verfälschungsmitteln des Olivenöls nimmt jetzt das Sesamöl den ersten Rang ein, ja es kommt sogar blosses Sesamöl als Olivenöl im Handel vor. Da der Preis des Sesamöls geringer ist als der des Olivenöls, so erscheint eine einfache und sichere Unterscheidungsweise beider Oele so wie die Erkennung einer Verfälschung des einen mit dem andern von Wichtigkeit. Wenn die folgenden Bemerkungen über die Unterscheidungsmittel beider Oele den gestellten Anforderungen auch nicht in jeder Beziehung Genüge leisten, so dürften sie dennoch bei der bisherigen fast gänzlichen Unkenntniss der Eigenschaften des Sesamöles einige Beachtung verdienen.

Das Sesamöl, bereits den alten Römern bekannt, stammt von *Sesamum orientale*, einer ursprünglich in Ostindien einheimischen Pflanze, welche aber in allen südlicheren Gegenden gedeihet. Es werden von *Sesamum orientale* drei Varietäten in Indien unterschieden: *suffed till*, mit weissen Samenkörnern; *kala till*, mit zum Theil gefärbten Körnern, und *tillee* oder *black till* mit braunschwarzen Samenkörnern, von welch letzterer Gattung die grösste Menge des im Handel vorkommenden Oeles stammen soll. *Black till* soll 45 p. C. vom Gewichte der Samen an Oel liefern*). Das Oel dient als Speiseöl und giebt beim Ver-

---

*) *Reports by the Juries for the Exhibition of the Works of Industry of All Nations. 1851, pag. 81.*

nen einen feinen Russ, von dem man sagt, dass er ugsweise zur Bereitung der echten Tusche diene*).

Das von mir untersuchte Sesamöl hatte eine goldgelbe e, einen sehr schwachen Geschmack, ähnlich dem des fes und war geruchlos. Nach monatlangem Stehen iner unvollkommen verschlossenen Flasche trat der ähnliche Geschmack in Folge einer Oxydation deutlich or und zugleich stellte sich ein schwacher ranziger ich ein.

Die weiteren Eigenschaften liefert nachstehende Ueber- im Vergleiche mit den Eigenschaften des Olivenöles.

Sesamöl:

e Dichte beträgt bei 15°C. 30; bei 17,5° 0,9210; bei 0,9183; die Dichte des sers bei 17,5° gleich der eit gesetzt. Im Mittel also durch eine Tempe- veränderung von Einem l Celsius die Dichte des s um 0,00075 verändert. samöl erscheint bei 4° C. vollkommen klar, nur s dickflüssig; es gefriert bei —5°C. zu einer gelb- weissen, durchscheinen- etwas schmierigen Masse der Consistenz des Palm- welche ganz gleichför- ist, ohne Spur eines sigen Absatzes. s 100° erhitzt kommt es

Olivenöl:

Die Dichte des Olivenöles ist nach Brandes und Reich**) bei 15,6°C. 0,9135 bis 0,9275; nach Schübler und Ure***) bei 15° C. 0,9176; bei 7,5° aber gleich 0,9205, wornach Ein Grad Temperatur-Unterschied eine Aenderung von 0,00039 in der Dichte bedingt. Ich fand die Dichte einer Sorte von Olivenöl bei 17,5° C. gleich 0,91635, bei dieser Temperatur die Dichte des Wassers gleich Eins; ferner bei 15° zu 0,91780 und bei 10,5° gleich 0,91500; die Aenderung in der Dichte durch 1° C. Temperatur-Unterschied im Mittel zu 0,00060.

---

*) Martius: Die ostindische Rohwaaren-Sammlung der Friedrich- nders-Universität zu Erlangen. gr. 8. Erlangen 1853, S. 31.

**) Brandes, Archiv des Apotheker-Vereines im nördlichen schland. XXI. Bd. S. 155.

***) Erdm. Journ. f. t. u. ök. Chem. Bd. II, S. 381.

scheinbar ins Kochen, die Bildung von Dampfbläschen hält aber nur einige Zeit an, bei 150° beginnt es die Farbe zu ändern, sie wird immer lichter bis zu 215°, bei welcher Temperatur sich weisse Dämpfe entwickeln. Jetzt erkalten gelassen, färbt sich das Oel wieder dunkler, ohne jedoch die ursprüngliche Farben-Intensität zu erreichen.

Bei 335° beginnt die Entwickelung von Dampfblasen in dem Oele unter starkem Rauchen, das Thermometer steigt nun bei ungeänderter Flamme der unter das Siedegefäss gestellten Lampe bis 398°, beginnt aber dann wieder zu sinken. Bei meinem Versuche fiel es rasch auf 390, nach einer Minute auf 385,5°, welche Temperatur das Thermometer durch fünf Minuten anzeigte, worauf es auf 382,5° sank, hier wieder vier Minuten constant stehen blieb, um nach weiteren zwei Minuten auf 376° zu sinken. Nach abermals verstrichenen fünf Minuten langem Stillstand sank die Quecksilbersäule rasch auf 373,5° C., wo sie zehn Minuten unter

Erstarrt nach Schübler bei +2,5° C., manchmal erfolgt aber schon bei 10° die Bildung eines weissen griesigen Absatzes.

Olivenöl wird bereits bei 120° lichter gefärbt, bei 180° steigen viele Dampfblasen in demselben auf und es zeigen sich weisse Dämpfe. Bei 220° ist das Oel fast vollkommen farblos. Jetzt erkalten gelassen, nimmt es seine ursprüngliche gelbe Farbe nicht wieder an, schmeckt und riecht jedoch ranzig.

Bei 328° beginnt es scheinbar zu kochen, das Thermometer steigt jedoch beständig bis 394°, während das Olivenöl sich wieder dunkler färbt; nach einer Minute sank bei meinem Versuche die Temperatur der kochenden Flüssigkeit auf 387,5°; nach abermals einer Minute auf 380°, nach einer dritten Minute auf 377,5°. In neu verflossenen vier Minuten zeigte das Thermometer nur mehr 371°, wo es zwei Minuten constant blieb, um dann rasch auf 369° zu sinken. Nach fünf Minuten war die Quecksilbersäule auf 367,5 gesunken und endlich nach abermals zwei Minuten auf 364°, worauf der Versuch beendet wurde.

beständigem, scheinbaren Kochen constant verweilte. Nach Ablauf letztgenannter Zeit wurde der Versuch unterbrochen.

Von ungefähr 300° an färbte sich das Oel immer dunkler und dunkler, zuletzt war es dunkel-gelbbraun geworden. Das erkaltete Oel zeigte wie das Glycerin, bei auffallendem Lichte deutlich eine zeisiggrüne Reflexfarbe.

Das Oel erscheint nun schön dunkel-goldgelb, selbst nach dem Erkalten; es zeigt bei auffallendem Lichte nur Spuren eines zeisiggrünen Reflexes und ist syrupdick. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen haben sich daraus feste, weisse, krystallinische Theilchen abgeschieden, die sich nach dem Auskochen mit Wasser als Fettsäure erwiesen.

Ich muss bemerken, dass die letzteren Beobachtungen in Folge des auftretenden, sehr heftigen Acroleïngeruches ohne weitere Vorkehrungen kaum möglich sind; wenn man aber neben die weite Eprouvette, welche das Oel enthält, ein Uhrglas, gefüllt mit Ammoniak, stellt, so dass letzteres ebenfalls schwach erwärmt, rasch verdampfen muss, so können obige und alle ähnlichen Versuche im Zimmer an jedem beliebigen Arbeitstische ohne die geringste Belästigung durch den Acroleïngeruch vorgenommen werden.

Mit Schwefeläther geschüttelt giebt Sesamöl eine weisse Emulsion; nach kurzem Stehen sondern sich die beiden Flüssigkeiten und das Oel ist fast völlig entfärbt.

Mit gepulvertem Indigo bis gegen 300° erhitzt, löst es letztern und giebt eine in dünnen Schichten schön rothviolette Flüssigkeit (die Farbe des Indigodampfes), dickere Schichten sind völlig undurchsichtig. Beim Erkalten geht die Farbe der Lösung mehr

Das Verhalten gegen Schwefeläther ist gleich dem des Sesamöles.

Olivenöl bis gegen 300° mit Indigo erhitzt, zeigt dieselben Erscheinungen wie das Sesamöl.

Es tritt also nach dem Erkalten ebenfalls keine Entfärbung der Lösung ein, wie man gewöhnlich annimmt; nach 14tägigem Stehen war die Flüssigkeit noch immer violettblau gefärbt.

ins Blaue, ohne dass zuletzt eine Entfärbung und Abscheidung des Indigos einträte.

Mit concentrirter englischer Schwefelsäure zusammengebracht, wird das Oel nach wenigen Augenblicken dunkel-rothbraun und gallertartig. Mit der Säure erhitzt, entsteht dieselbe Färbung und starkes Aufschäumen unter Entweichen von schwefliger Säure. Nach dem Erhitzen mit Wasser vermischt, bildet sich ein käsiger, zum Theil weisser, zum Theil purpurfarbiger Niederschlag.

Concentrirte Salzsäure bringt in der Kälte keine Veränderung hervor, selbst bis zum Kochen erhitzt, bleibt die Farbe des Oeles goldgelb und die Dünnflüssigkeit desselben scheint nicht geändert.

Salpetersäure färbt das Sesamöl orangegelb, eben so beim Erwärmen, nur entsteht dann Aufschäumen und es bildet sich eine dicke schaumige Masse.

Mit Bleizuckerlösung in einer Eprouvette geschüttelt, entsteht schon nach dreimaligem Schütteln eine dicke, weisse Emulsion.

Mit concentrirter englischer Schwefelsäure behandelt, das Oel im Ueberschuss, tritt nach kurzer Zeit, wie bereits **Heydenreich** bemerkte*), eine grüngelbe Färbung ein, während Olivenöl mit einem Säureüberschuss grau-braun-gelb und dick wird. Beim Erhitzen des Gemenges dasselbe Verhalten wie beim Sesamöle. Nach dem Versetzen mit Wasser entsteht blos ein käsiger, weisser Niederschlag.

Wird mit concentrirter Salzsäure etwas lichter, noch mehr beim Kochen damit, ohne eine weitere Veränderung zu zeigen.

Olivenöl wird von Salpetersäure in der Kälte etwas lichter gefärbt, in der Hitze jedoch goldgelb; die Flüssigkeit schäumt beim Erwärmen stark, bleibt jedoch vollkommen klar.

Mit Bleizuckerlösung unter gleichen Umständen wie das Sesamöl behandelt, ebenfalls Bildung einer weissen Emulsion, welche jedoch weniger Consistenz besitzt.

*) *Journ. des connaissances utiles. Juin 1847.*

Aus dieser Vergleichung geht hervor, dass das Verhalten des Sesamöles beim Erwärmen, ferner das gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure benützt werden kann, um es vom Olivenöle zu unterscheiden. Schliesslich mache ich noch auf den niedrigen Erstarrungspunkt des Sesamöles gegen den des Olivenöles aufmerksam, wornach die unreineren Sorten in kälteren Jahreszeiten dem Olivenöle als Brennmaterial vorzuziehen sind. Auch für Maschinenschmiere empfiehlt sich eine Beimischung von Sesamöl.

LVII.

Ueber die unvollkommene Verbrennung des Alkohols und Leuchtgases.

Von

Dr. J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. W. zu Wien. Bd. XII.)

Die sogenannte langsame Verbrennung des Alkohols, bei welcher sich ausser Kohlensäure und Wasser noch niedere Oxydationsprodukte desselben bilden, wird als Vorlesungsversuch gewöhnlich mit der aphlogistischen oder flammlosen Lampe Davy's gezeigt. Das dabei eintretende Lichtphänomen ist jedoch immer schwach, so dass selbes nur in der Nähe deutlich erscheint, wenngleich der Geruch der entstehenden Oxydationsprodukte des Alkohols in kurzer Zeit sehr auffallend hervortritt. Davy hat zwar eine Versuchsweise angegeben*), bei welcher das Glühen lebhafter erscheint, indem er einen spiralförmig gewundenen und erwärmten Platindraht von $^1/_{60}$ bis $^1/_{70}$ Zoll Dicke in ein ebenfalls erwärmtes Glasgefäss bringt, auf dessen Boden sich ein Tropfen erhitzten Alkohols befindet;

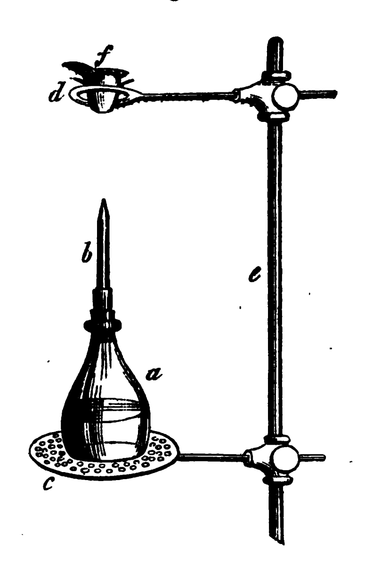
---

*) *Philosophical Transactions for the year 1817. Part. I, p. 77.*

allein dieser Versuch gelingt nicht immer und das Glühphänomen dauert nur kurze Zeit.

Auf folgende Art kann man jedoch die langsame Verbrennung des Alkohols mittelst Platin nicht nur geraume Zeit hindurch erhalten, sondern auch das Erglühen des Platins in einer überraschenden Weise zeigen.

Ein kleiner, etwa 150 Cub.-Cent. fassender Stehkolben *a* von Glas, doch mit nicht zu dünnen Wänden, wird mit einem gut passenden Korke verschlossen, durch welchen eine Glasröhre *b* geht, die im Innern des Kölbchens mit dem Korke endet. Die Glasröhre hat bei 6 Millimeter äusseren Durchmesser, ragt 40 Millimeter über den Kork empor und ist am oberen Ende etwas ausgezogen, so dass dort ihre innere Lichte nur 2 Millim. beträgt. Dieser Glaskolben



wird zur Hälfte mit Weingeist gefüllt, und durch Stellen der kleinen Vorrichtung auf ein Schutzblech *c* über eine Lampe bis zum heftigen Kochen erhitzt. Die gebildeten Dämpfe strömen mit einiger Gewalt aus der Glasröhre *b*. Bringt man jetzt in den Dampfstrom etwa 65 Millimeter über der Röhrenmündung, auf einem Drahtdreieck liegend und durch den Ring *d* des Trägers *e* gehalten einen vorgewärmten Platintiegel *f*, so kommt er alsbald ins Glühen, das so lange anhält, als noch Alkoholdämpfe in genügender Menge gebildet werden. Ein Tiegel mit Deckel 11,2 Grm. schwer, der die in der beigefügten Figur angedeutete Form besitzt, kommt in das lebhafteste Rothglühen und es gewährt einen recht hübschen Anblick, den Platintiegel durch einen Dampfstrahl ins Glühen kommen zu sehen, während sich auf dessen verkehrt aufgelegtem

Deckel Leidenfrost's bekannter Versuch mit Wasser zeigen lässt.

Entfernt man den Deckel des Tiegels während des Glühens, so kommt letzterer in so helles Glühen, dass sich der Alkoholdampf daran entzündet. Die Flamme umspielt den Tiegel und erscheint an den Wänden und am Boden rein blau, über der Oeffnung jedoch mattgelb mit einem Stich ins Grüne. Es lässt sich also auf diese Weise leicht die Stärke der Rothgluth zeigen, welche Körper besitzen müssen, um Alkoholdampf zu entzünden

Davy giebt an, dass wenn man beim Gebrauche seiner flammlosen Lampe statt Alkohol Aether anwendet, im Dunkeln über dem glühenden Platindraht ein phosphorisches Leuchten sichtbar werde. Ich habe bei Anstellung des Versuches mittelst Alkohol nach meiner Weise gefunden, dass schon in einem mässig dunkeln Zimmer dabei ein phosphorisches Leuchten erscheine. Die phosphorische Flamme hat die Gestalt eines umgekehrten Kegels, dessen Basis der Boden des Platintiegels, die Spitze hingegen die Dampf-Ausströms-Oeffnung bildet. Die röthlichgelbe Farbe des Lichtscheines tritt in einem vollkommen verfinsterten Zimmer besonders deutlich hervor.

Der eben beschriebene Versuch kann auch mit anderen brennbaren Flüssigkeiten angestellt werden, nur sind zur Erzielung eines möglichst günstigen Resultates kleine Abänderungen zu treffen, welche von der mehr oder minder leichten Verdampfbarkeit der gebrauchten Flüssigkeit, so wie der Spannkraft der gebildeten Dämpfe abhängen. Während so bei Anwendung des Alkohols heftiges Kochen unterhalten werden muss, um unter obigen Bedingungen den Platintiegel in helles Glühen zu versetzen, genügt bei Benutzung von Schwefeläther mässiges Kochen. Zu rasche Verdampfung wirkt hier sogar nachtheilig, da der Aetherdampf dann mit zu wenig Luft gemischt den Tiegel trifft und nur dessen obere Ränder ins lebhafte Glühen gerathen. Vergrössert man bei heftigem Kochen des Aethers die Entfernung zwischen Tiegel und Kochgefäss über die bereits erwähnte, so gelingt der Versuch ebenfalls.

Bei der langsamen Verbrennung des Aethers scheint sich neben den Oxydationsprodukten der unvollkommenen Verbrennung des Alkohols noch ein neues Produkt zu bilden, das besonders stark die Respirationsorgane und die Augen angreift.

Ich habe bereits bei anderer Gelegenheit darauf hingewiesen*), dass sich bei der unvollkommenen Verbrennung des Leuchtgases eigenthümliche, durchdringend riechende Oxydationsprodukte bilden, deren Darstellung mir aber bis jetzt nicht gelang. Magnus hat vor Kurzem gezeigt**), dass aus Leuchtgas, wenn man es ohne Zutritt von atmosphärischer Luft durch eine rothglühende Röhre streichen lässt, Theer gebildet werde, welcher bei Weissgluth wieder eine Zerlegung erleidet. Bei der unvollkommenen Verbrennung des mit Sauerstoff gemengten Leuchtgases bilden sich jedoch, wie man sich durch den auftretenden Geruch während des folgenden Versuches überzeugen kann, keine theerartigen Produkte.

Hemmt man den Luftzug eines Argand'schen Gasbrenners durch Bedecken der oberen Oeffnung des Zugglases mittelst einer Blechscheibe, die in der Mitte mit einem runden Ausschnitte versehen ist, so verlängert sich die Flamme des brennenden Gases beträchtlich, sie wird rothgelb und schwächer leuchtend, während zugleich beträchtliches Russen eintritt. Lässt man durch weiteres Oeffnen des Gashahnes noch mehr Gas aus dem Brenner strömen, so erfolgt alsbald eine auffallende Veränderung in der Flamme; jetzt ist die unvollkommene Verbrennung eingeleitet, durch den Geruch kann man sich leicht von der grossen Menge der gebildeten niederen Oxydationsprodukte, so wie ihrer Identität mit jenen überzeugen, welche sich bilden, wenn kaltes mit atmosphärischer Luft gemischtes Leuchtgas auf einen erwärmten Platintiegel strömt.

Da die Erscheinungen bei Anstellung dieses Versuches wesentlich von den Dimensionen des gebrauchten Gas-

---

*) Dies. Journ. Bd. LVI, 179.

**) Ebend. Bd. LX, 86.

brenners etc. abhängen, so will ich die Grössen der Geräthe anführen, bei welchen mir der Versuch am besten gelang. Der Gasbrenner ist mit 20 Gas-Ausströmsöffnungen versehen, die mittlere Oeffnung für die Zuströmung der atmosphärischen Luft von unten, hat 18 Millimeter im Durchmesser. Die Weite des Zugglases am oberen und unteren Ende beträgt 49 Millimeter, in der Mitte hat jedoch dasselbe eine Ausbauchung von 80 Millimeter im Durchmesser, bei einer Totalhöhe von 160 Millimeter. Die Metallscheibe zum Bedecken des Zugglases besitzt in der Mitte einen runden 17 Millimeter weiten Ausschnitt.

Verfährt man mit solchen Geräthen wie oben erwähnt, so wird ein Theil der anfangs breiten Flamme schmal und zieht sich beträchtlich in die Länge, so dass die Flammenspitze weit über die bedeckende Metallplatte hinausreicht, der andere Theil der Flamme breitet sich zu einem breiten convex-concaven Ringe aus, der in geringer Entfernung über den Ausströmungsöffnungen schwebt und sich fast bis zu den Wänden des Zugglases erstreckt. Die Farbe der Flamme ist beträchtlich geändert. Der untere Flammenring erscheint blass weissblau mit rother Einfassung an den Rändern wo er mit mehr atmosphärischer Luft in Berührung kommt, und dieselbe Farbe zeigt der innerste untere Theil der vertical verlängerten Flamme. Der Umfang und die oberen Theile der letzteren zeigen hingegen eine matt grünlich-gelbe Farbe. Die Menge der bei dieser unvollkommenen Verbrennung gebildeten niederen Oxydationsprodukte ist so beträchtlich, dass man nach wenig Minuten wegen des sich verbreitenden üblen Geruches den Versuch unterbrechen muss. Auffallend erscheint die matte grünlichgelbe Farbe der Flamme, die man unter gewissen Umständen auch bei der langsamen Verbrennung des Alkohols, Schwefeläthers, dann am leuchtenden Phosphor, bei der unvollkommenen Verbrennung des letzteren zu phosphoriger Säure etc. bemerkt.

Ich erwähnte, dass die Spitze der grünlichgelben Flamme weit über die bedeckende Metallplatte hinausreiche. Wir haben hier eine Flamme, welche mitten in den gebildeten, zum Theil brennbaren Oxydationsprodukten des

Leuchtgases, sowie einem Ueberschuss des letzteren in Berührung mit atmosphärischer Luft brennt, allein die zu wenig Hitze besitzt, um eine Entzündung der in Massen oben ausströmenden Gase einzuleiten. Dass dem so sei, lässt sich leicht zeigen, wenn man über die runde Oeffnung der Deckplatte einen brennenden Körper bringt, wo sogleich eine lebhaft leuchtende hohe Feuersäule über dem Zugglase entsteht, während im Innern desselben die unvollkommene Verbrennung fortdauert.

LXIII.
Ueber künstliches und mineralisches Paraffin.

Von

P. Gotthard Hofstädter.

(Sitzungsber. der kais. Akademie d. Wissensch. Bd. XIII.)

Schon oft sind wissenschaftliche Entdeckungen gemacht worden, welche oft lange nachher eine Anwendung im Leben oder in der Industrie gefunden haben.

Mit dem Paraffin scheint es fast ebenso zu gehen. Reichenbach hat vor einer Reihe von Jahren dasselbe gefunden, es aus den verschiedensten organischen Substanzen, auch aus Steinkohlen durch trockene Destillation erhalten und schon damals auf die vortrefflichen Eigenschaften dieses Körpers aufmerksam gemacht, welche eine vielseitige Anwendung erlaubten, wenn es gelänge, grössere Mengen davon auf wohlfeile Weise zu gewinnen.

Seither wurden von Zeit zu Zeit in der Moldau, in Galizien, in Nieder-Oesterreich, in Frankreich, in England und an anderen Orten paraffinartige Materien in der Erde gefunden. Diese wurden von Chemikern und Mineralogen gewöhnlich unter dem Namen: Erdwachs, Ozokerit oder

fossiles Paraffin zusammengefasst, untersucht und beschrieben.

Zuerst machte darauf aufmerksam Meyer in der Naturforscher-Versammlung in Breslau 1833. Seine Substanz stammte aus Slanik im Packauer Districte in der Moldau. Glocker gab ihr zuerst den Namen „Ozokerit oder Erdwachs". Magnus*) untersuchte ein Stück dieses Ozokerites von Meyer, fand seine Zusammmensetzung identisch mit der des ölbildenden Gases oder was dasselbe ist mit Paraffin, und überzeugte sich, dass er trotz seiner anscheinenden Gleichförmigkeit ein Gemenge mehrerer Substanzen sein müsse. Schrötter**) untersuchte ebenfalls diesen Ozokerit, und fand dieselbe Zusammensetzung wie Magnus. Schrötter's Substanz schmolz bei der Temperatur des Wachses (also 62—63° C.), hatte ein specifisches Gewicht von 0,953, den Kochpunkt von 210° C.

Malaguti***) untersuchte den Ozokerit von Zietrisika, fand wieder die Zusammensetzung gleich der des ölbildenden Gases, trennte denselben durch Auflösen in Alkohol in Portionen von einem Schmelzpunkte von 75—90° C. und dem specifischen Gewichte von 0,845—0,057. Er beobachtete, dass Salpetersäure darauf reagire, indem sich beim Sieden rothe Dämpfe entwickeln, sagt jedoch, dass das Wachs kaum eine Veränderung dadurch erleide. Malaguti macht ganz richtig die Bemerkung, dass der Ozokerit ein Gemenge verschiedener Substanzen sei von ungleicher Löslichkeit in Alkohol, aber gleicher Zusammensetzung, welcher jedenfalls von Paraffin verschieden und vielfacher Anwendung fähig sei.

Laurent untersuchte eine ähnliche Substanz aus dem bituminösen Schiefer von Autun, welche aber einen Schmelzpunkt von 33° C. hatte. Walter†) untersuchte ein fossiles Wachs von Trouskawiez in Galizien; es schmolz bei 59° C.,

---

*) *Ann. de Chim. et Phys. LV, 217.*

**) Baumgartner's Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften. 4. Bd. 2. Hft. 173.

***) *Ann. de Chim. et Phys. LXIII, 390.*

†) *Ann. de Chim. et Phys. 1840. LXXV, 214.*

hatte einen Kochpunkt über 300° C. und eine Zusammensetzung wie die vorhergehenden. Er hielt es für wirkliches Paraffin.

Die fossilen krystallisirten Körper, welche unter den verschiedenen Namen: Scheererit, Hartit, Idrialit, Hatchetin, Midletonit bekannt und untersucht wurden, gehören wohl nicht hierher, weil sie ausser ihren abweichenden Eigenschaften auch eine von dem ölbildenden Gase verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Im Herbste vor zwei Jahren übergab Herr Seybel dem Prof. Redtenbacher eine krystallinische, angeblich paraffinartige Substanz zur Untersuchung, welche in der Nähe von Bonn nebst flüssigen Oelen durch Destillation eines bituminösen Schiefers gewonnen wurde. Dieselbe wurde durch Pressen, Auflösen in Schwefelsäure, Abscheiden mit Wasser gereinigt und zeigte nebst ihren paraffinartigen Eigenschaften einen Schmelzpunkt von 55° C. Es ist bekannt, dass diese Substanz nun bei Bonn fabrikmässig im Grossen gewonnen, gepresst, mit Wasserdampf destillirt, zur Erzeugung von Lichtern verwendet wird. Die nachfolgenden Versuche wurden mit der ursprünglichen Substanz vorgenommen, welche nicht in der Fabrik gereinigt, sondern sich aus dem Destillate des bituminösen Schiefers abschied und wie oben bemerkt, durch Pressen, mit Schwefelsäure und Wasser gereinigt war. Im vorigen Sommer erhielt Prof. Redtenbacher von seinem Freunde R. A. Smith in Manchester Nachricht, dass dort Herr Young ebenfalls durch Destillation von Steinkohlen bei mässiger Temperatur Paraffin gewinne und ein Patent auf diese Erzeugung zu nehmen gesonnen sei. Im Jänner laufenden Jahres überschickte Herr Robert Doms in Lemberg dem Prof. Redtenbacher ein Paar Pfunde einer braunen, wachsartigen, erdwachs- oder paraffin-ähnlichen fossilen Substanz, welche in Borystow bei Drohobietz in Galizien vorkommt. Herr Doms schreibt darüber Folgendes: „Sehr häufig in der Nähe unserer Salzformation am Rande der Karpathen kommen mächtige Thonmassen angeschwängert mit Bergtheer, eine Lösung von Ozokerit, Paraffin, Brandharzen und Asphalt in Petrol vor. Die Ge-

winnung dieses Bergtheers zur späteren Darstellung des Petrols, um solches anstatt des Camphin's in Lampen zu verbrennen, worauf ich ein Patent für die Monarchie genommen habe, veranlasste mich in Borystow bei Drohobietz einen Schacht abzuteufen, hoffend dieselben Verhältnisse wie in Baku am kaspischen Meere anzutreffen, wo einfache Brunnen ungeheure Mengen Naphta liefern. Wenige Spatenstiche unter der Oberfläche fängt der bituminöse Thon an, der bei einem Schacht, den ich abteufte, in der 7. und 8. Klafter am meisten mit Bergtheer durchdrungen ist, in welcher Tiefe auch allein der Ozokerit in Ballen in den Thon eingeschlossen vorkam und habe ich bei $^2/_3$ Kubik-Klafter Erdeaushebung 220 Pfund rohen ausgeschmolzenen Ozokerit erhalten, während der Ihnen zukommende im ganz natürlichen Zustande ist. In den unteren Klaftern wird der Thon weniger bitumenreich und habe ich durch Bohrungen bis zur 16. Klafter noch nicht sein Liegendes erreicht."

Das überschickte Erdwachs war weicher als Wachs; übrigens von wachsartiger Consistenz, schon für sich zwischen den Fingern leicht in jede beliebige Form knetbar und jede Art Eindruck annehmend. Farbe: dunkelschwarzbraun, an dünnen Schichten mit röthlichbraunem Lichte durchscheinend, mit schwachem Dichroismus ins Lauchgrüne, in dickeren Schichten undurchsichtig. Glanz: Fettglanz; Geruch: deutlich nach Naphta, kein Geschmack. Specifisches Gewicht bei 25° C. = 0,944, Schmelzpunkt 60° C.

Da diese zwei Arten paraffinartiger Substanzen von Herrn Seybel und Herrn Doms in ihrer Anwendung von Wichtigkeit zu werden scheinen, so veranlasste mich Prof. Redtenbacher dieselben in seinem Laboratorium in chemischer Beziehung etwas näher zu untersuchen.

Da es sich vor Allem um Vergleichung mit Paraffin handelte, hatte Herr von Reichenbach die Güte, ein Stück Paraffin abzugeben, welches er aus Buchenholz dargestellt hatte. Der Sehmelzpunkt desselben war 47,5° C., das specifische Gewicht 0,862. In genügender Menge kochenden Alkohols aufgelöst, schied es sich beim Erkalten

in reichlicher Menge krystallinisch ab. So wie v. Reichenbach in seiner Original-Abhandlung über Paraffin schon bemerkte, lassen sich unter dem Mikroskope recht deutlich drei verschiedene Arten von Krystallen erkennen. Sie erschienen mir als lange verfilzte Nadeln, als eckige Körner und als perlmutterglänzende Blättchen. Wenn das Paraffin nach und nach aus Alkohol krystallisirt wurde, so liess es sich in mehrere Portionen von verschiedenen Schmelzpunkten trennen. Der in Alkohol löslichste Theil hatte einen Schmelzpunkt von 45° C., die darauf folgenden Portionen von 46,5° C. bis 48° C. Daraus geht hervor, dass das Paraffin in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Schmelzpunkte durch Alkohol sich spalten lässt.

Auf dieselbe Weise wurde die Substanz von Bonn und die aus Galizien untersucht. Beide lösten sich bei genügender Menge Alkohols vollständig in demselben auf, nur das aus Galizien liess eine kleine Menge Sand zurück. Beide schieden sich auf dieselbe Weise beim Erkalten der alkoholischen Lösung wie Paraffin ab und zeigten unter dem Mikroskope dieselben drei Arten von Krystallen und zwar zuerst immer die nadelförmigen und eckig-körnigen und dann die perlmutterglänzenden Blättchen. Beide liessen sich durch fractionirte Krystallisationen in Körper von verschiedenem Schmelzpunkte trennen, und zwar zeigte die Substanz aus Bonn in 5 verschiedenen Portionen einen Schmelzpunkt von 57° C. bis 61° C.; die von Galizien in 11 verschiedenen Portionen einen Schmelzpunkt von 60° C. bis 65,5° C. nämlich:

Substanz von Bonn:

	I. Portion.	II.	III.	IV.	V.
Schmelzpunkt	57° C.	58,5°	59°	60°	61° C.

Substanz aus Galizien:

	I. Portion.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Schmelzpunkt	60° C.	60,5°	61°	61,5°	62°	63°
	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	
	63,5°	64°	64,5°	65°	65,5° C.	

Beim Verdampfen der letzten Mutterlauge der galizischen Substanz blieb ein steinölartiger Körper zurück. Beide Substanzen zeigten aus Alkohol krystallisirt bei der

Analyse die Zusammensetzung des ölbildenden Gases oder des Paraffin. Und zwar gaben:

I. Substanz aus Bonn, welche bei 61° C. schmolz:
0,320 Grm. mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrome verbrannt:
1,011 Grm. Kohlensäure und 0,4135 Wasser.

II. Substanz aus Galizien, bei 61° C. schmelzend:
0,393 Grm. Substanz,
1,224 Grm. Kohlensäure und 0,5259 Wasser.

III. Dieselbe bei 65,5° schmelzend:
0,3281 Grm. Substanz,
1,032 Kohlensäure und 0,422 Wasser.

		Berechnet.	I.	II.	III.
C	6	85,71	86,16	84,94	85,78
H	1	14,29	14,36	14,87	14,29
	7	100,00			

	Magnus.	Schrötter.	Malaguti.		Walter.
C	85,75	86,20	85,8	86,2	85,85
H	15,15	13,79	13,7	14,1	14,28

Den Kochpunkt dieser Substanzen untersuchte ich nicht, weil es bekannt ist, dass die flüssigen so wie festen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases durch die Destillation ihre Kochpunkte ändern.

Aus den vorhergehenden Versuchen geht hervor, dass die paraffinartigen Substanzen aus Bonn und Galizien, wenn gleich in der Zusammensetzung und den sonstigen Eigenschaften mit Paraffin übereinstimmend, doch durch ihre Schmelzpunkte von demselben verschieden sind, dass sie so wie das Paraffin selbst Gemenge mehrerer verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe wahrscheinlich von hohen aber verschiedenen Aequivalenten sind.

Die Erfahrung, dass die flüssigen Kohlenwasserstoffe der Fettdestillation mit concentrirter Salpetersäure sich oxydiren und flüchtige fette Säuren liefern, dass ferner die fetten Säuren von hohem Aequivalente durch Salpetersäure, Bernsteinsäure geben, veranlassten mich, dieselbe Reaction mit dem Paraffin von Reichenbach und den Substanzen aus Bonn und Galizien vorzunehmen.

Ich habe jede der Substanzen mit einem grossen

Ueberschusse von concentrirter Salpetersäure übergossen, durch mehrere Tage so lange unter Ersatz der verflüchtigten Säure mit derselben gekocht, bis jede Oelschicht verschwunden war und ein zur Probe herausgenommener Theil der Flüssigkeit mit Wasser sich kaum mehr milchig trübte. Zuletzt wurde die saure Flüssigkeit ziemlich weit eingedampft. Beim Erkalten schied sich aus allen dreien eine reichliche Krystallisation einer weissen Säure in körnigen Krystallen ab. Diese wurde aus Wasser umkrystallisirt und zeigte alle charakteristischen Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

1) 0,3196 Grm. bernsteinsaures Silberoxyd aus Paraffin von Reichenbach gab:
   0,208 Grm. Silber.
2) 0,4572 Grm. desselben Salzes gaben, 0,2979 Grm. Silber.
3) 0,4887 Grm. desselben Salzes gaben:
   0,2605 Grm. Kohlensäure und 0,0543 Grm. Wasser.
4) 0,4852 Grm. desselben Salzes gaben:
   0,258 Grm. Kohlensäure und 0,0536 Grm. Wasser.
5) 0,389 Grm. bernsteinsaures Silberoxyd der Substanz aus Bonn gab:
   0,253 Grm. Silber.
6) 0,7888 Grm. bernsteinsaures Silberoxyd der Substanz aus Galizien gaben:
7) 0,7975 Grm. desselben Salzes gaben:
   0,430 Grm. Kohlensäure und 0,0918 Grm. Wasser,

somit

	Berechnet.		Gefunden.					
			1	2	3	4	5	6 u. 7
C_8	48	14,45	—	—	14,54	14,50	—	14,70
H_7	4	1,20	—	—	1,23	1,23	—	1,28
O_8	64	19,29	—	—	—	—	—	—
2 Ag	216	65,06	65,08	65,00	—	—	65,04	64,997
1 Aeq.	232	10,000 bernsteinsaures Silberoxyd.						

Wenn die erste Krystallisation der Bernsteinsäure erhalten wurde, roch die Mutterlauge immer sehr stark nach Butter- und Valeriansäure. Die Menge der Substanz bei dem Reichenbach'schen Paraffin so wie der aus Bonn, welche ich zur Disposition hatte, war so klein, dass ich die

flüchtigen Produkte nicht besonders auffing. Bei der Substanz aus Galizien unterwarf ich ein halbes Pfund der Reaction und erhielt 3 Lothe rohe trockene Bernsteinsäure. Dabei fing ich auch die flüchtigen Produkte besonders auf. Die gesammte überdestillirte Salpetersäure wurde zum Theil mit Kalkerde gesättigt und die flüchtigen fetten Säuren abdestillirt. Diese wurden neuerdings mit kohlensaurem Natron gesättigt und eingedampft. Die concentrirte Lösung dieser Natronsalze war gelb gefärbt von einer kleinen Menge einer Nitro-Verbindung, welche sehr scharfen stechenden Geruch hatte, aber nicht in solcher Menge vorhanden war, dass sie abgeschieden und besonders untersucht werden konnte. Wurde das Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, so zeigte sich das Glas mit öligen Striemen belegt und es entstand ein sehr starker Geruch nach Butter- und Valeriansäure. Ich habe es für überflüssig gefunden diese so bekannten Säuren besonders zu isoliren und einer Analyse zu unterziehen.

Eine kleine Menge, ein Quentchen des moldauischen Ozokerits, welche ich der Güte des Herrn Direktors Partsch verdanke, wurde auf dieselbe Weise mit Salpetersäure behandelt, auch er schien im Rückstande dieselben Produkte zu geben, doch war die Menge zu klein, um sichere Versuche damit anstellen zu können.

Das Paraffin von Reichenbach, die paraffinartigen Substanzen aus Bonn so wie aus Galizien geben also mit Salpetersäure dieselben Zersetzungsprodukte und zwar solche, welche den Schluss erlauben, dass ursprünglich alle diese Paraffine durch einen Reduktionsprocess aus fetten Körpern entstanden sind. Von Reichenbach theilte Prof. Redtenbacher die Beobachtung mit, dass er durch Destillation rindenreichen Holzes eine grössere Ausbeute an Paraffin erhalten zu haben glaube, wie von blossem Holze. Der Destillationsprocess in einer Richtung hin, so wie der Process der Bildung der Steinkohlen und ähnlicher Körper ist ja doch stets ein und derselbe Reduktionsprocess.

LXIV.
Untersuchungen über die Vegetation.

Von

Boussingault.

(Im Auszuge aus *Compt. rend.* XXXIX, p. 601.)

Diese Abhandlung besteht aus drei Theilen. In dem ersten werde ich zeigen, dass die Vegetation in einer abgeschlossenen Atmosphäre, welche nicht erneuert wird, in normaler Weise vor sich geht, wenn der Boden alle Elemente enthält, die zum Leben der Pflanze erforderlich sind. In dem zweiten Theile werde ich untersuchen, ob eine lebende Pflanze in einer Atmosphäre, die ununterbrochen erneuert wird, Stickstoffgas aufnimmt. Im dritten Theile werde ich die Mengen des Stickstoffs bestimmen, die von Pflanzen absorbirt werden, welche an freier Luft wachsen, aber vor Regen geschützt sind und von denen die Ausdünstungen des Bodens hinreichend abgehalten werden.

Erster Theil.

Schon früher habe ich beobachtet, dass drei Pflanzen von Kresse, die in einer abgeschlossenen Atmosphäre gewachsen waren, Blüthen und Körner trugen, dass aber die unter diesen Umständen sich entwickelnden Organe bei weitem nicht die gewöhnlichen Dimensionen erlangten. So waren die Stiele zwar sehr gerade, aber dünn, wie ein feiner Faden und ihre Höhe überstieg nicht 14 Centimeter; die Blätter waren sehr klein. Da der Boden mit den zur Vegetation erforderlichen Mineralsubstanzen hinreichend versehen war, und die Atmosphäre mehrere Procente Kohlensäure enthielt, die, wenn nöthig, von Neuem zugegeben wurden, so schrieb ich die Kleinheit der Organe und Früchte der Abwesenheit von assimilirbarer, stickstoffhaltiger Substanz, von Dünger zu, welcher absichtlich ausgeschlossen war. War dieser Schluss richtig, so mussten

die Differenzen zwischen den Produkten, welche in einer abgeschlossenen Atmosphäre und denen, welche unter normalen Umständen erhalten wurden, verschwinden, wenn man der eingeschlossenen Pflanze einen Boden gab, in welchem alle zum Gedeihen der Pflanze nöthigen Elemente enthalten waren.

Am 17. Mai 1854 füllte ich einen Blumentopf mit guter Gartenerde; und brachte ein gleiches Gewicht derselben Erde in ein cylindrisches Glasgefäss, welches 68 Liter fasste. Die Erde war feucht aber gut abgetropft. In jedes der beiden Gefässe legte ich drei Kressekörner. Das Glasgefäss wurde verschlossen, indem in die Mündung desselben ein Ballon, der 2 Liter Kohlensäure enthielt, mittelst Kork und Caoutchouc eingesetzt wurde. Einen Monat später, den 16. Juni, hatten die in dem Apparat gewachsenen Pflanzen die doppelte Höhe erreicht als diejenigen, welche sich in dem Blumentopf an freier Luft entwickelt hatten; die Blätter waren viel grösser.

Hierbei beobachtete ich von Anfang des Versuchs an eine merkwürdige Erscheinung. Bei schönem Wetter war die im Glasgefäss eingeschlossene Erde den Tag über an der Oberfläche ebenso trocken als der Boden des Gartens; während der Nacht wurde sie in der Regel feucht, doch war sie einige Male am Morgen noch nicht vollständig durchtränkt, denn man beobachtete hie und da runde Stellen, welche das Wasser noch nicht durchzogen hatte. Dieses Austrocknen der Oberfläche erklärt sich durch den Temperaturwechsel im Apparat während des Tags und der Nacht, in Folge dessen die Mengen Wasserdampf, welche die eingeschlossene Luft zurückhalten konnte, variiren mussten. Bei Regenwetter trocknete die Oberfläche nicht.

Am 15. Juli war die eingeschlossene Kresse mit schönen Blumen bedeckt. Ihr höchster Stengel war 64 Centim. lang, während die Stengel der an freier Luft gewachsenen Kresse nicht über 34 Centim. hoch waren und weniger Blumen trugen.

Am 15. August wurden die Pflanzen aus dem Boden genommen, die Stengel der eingeschlossenen Kresse waren

72 bis 79 Centim. lang; ihr Durchmesser betrug 3 bis 4 Millim.; sie hatten 210 Samenkörner geliefert.

Die Stengel der an freier Luft gewachsenen Kresse waren 40 bis 42 Centim. lang, ihr Durchmesser betrug 2 bis 3 Millim., sie trugen 369 Körner. Obgleich also die Vegetation der an freier Luft gezogenen Pflanzen dem Anschein nach weniger kräftig und die Zahl der Blüthen derselben geringer war, so trugen diese doch mehr Samenkörner als die Pflanzen im Apparat. Die Differenz im Ertrag rührt vielleicht zum Theil davon her, dass der Boden im Blumentopfe immer rein erhalten wurde, während die Vegetation im Apparat, in welchem nicht gegätet werden konnte, durch Unkraut gehemmt war.

Dieser Versuch zeigt auf's Neue, dass eine Pflanze in einem verschlossenen Gefässe alle Phasen des vegetabilischen Lebens durchläuft, und dass sogar ihr Wachsthum mit dem vergleichbar werden kann, welches sie unter gewöhnlichen Umständen erlangen würde, sobald der Boden, in welchem sie wächst, und die Atmosphäre, die sie umgiebt, ihr die zu ihrer Existenz erforderlichen Elemente in hinreichender Menge darbieten.

Zweiter Theil.

In dieser Versuchsreihe wurden die Körner in einen Boden gelegt, der zuvor geglüht, mit Asche vermischt und mit reinem Wasser befeuchtet war; sie entwickelten sich in einem Gehäuse, welches aus mehreren in gefirnisste Eisenrahmen gefassten Glasplatten construirt war und 104 Liter fasste. Der Apparat communicirte auf der einen Seite mit einem grossen Aspirator, auf der andern mit einem System von Röhren, dessen Länge 1,50 Meter betrug. Die Röhren enthielten mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücken, über welche die Luft streichen musste, bevor sie in das Gehäuse gelangte. Eine sehr einfache Vorrichtung gestattete der aspirirten Luft mit der Regelmässigkeit einer Uhr bestimmte Mengen Kohlensäure beizumischen, so dass die Atmosphäre, in welcher die Pflanzen vegetirten, immer 2 bis 3 p. C. dieses Gases enthielt.

Der geglühte Bimsstein, in welchen die Samenkörner

gelegt wurden, war in Blumentöpfen von 4 Deciliter Capacität enthalten. Sie wurden, bevor ich sie anwendete bis zum Rothglühen erhitzt. Diese Vorsichtsmaassregel ist unerlässlich. Jeder Topf stand während des Versuchs in einem Glasgefässe, welches Wasser enthielt.

Ich habe bei diesen Versuchen immer nur Asche angewendet, welche ganz frei von Kohle war, da ich beobachtete, dass sich in den alkalischen Aschen, welche noch Kohle enthalten, oft geringe Mengen Stickstoff finden.

Die Kohle übt an sich gewiss keinen bedeutenden Einfluss aus, wenn aber die Gegenwart derselben ein Indicium für die Anwesenheit stickstoffhaltiger Substanzen wird, so ist Grund genug vorhanden, sie aus den zur Anwendung kommenden Aschen vollständig zu entfernen; und wenn es selbst durch starkes Glühen nicht gelingt, die letztern völlig weiss zu erhalten, so muss man sie nothwendig auf Stickstoff prüfen, und denselben, wenn er vorhanden ist, bestimmen.

Um den Stickstoff in den Aschen zu bestimmen, bediente ich mich einer Normalflüssigkeit, von welcher 10 C.-C. mit 0,0175 Grm. Stickstoff äquivalent waren; wendet man eine so verdünnte Säure an, dass sie gestattet, den Stickstoff bis auf kleine Bruchtheile eines Milligramms zu bestimmen, so muss man mit grosser Vorsicht verfahren, und zunächst die Menge des Stickstoffs bestimmen, welcher fast immer in der Oxalsäure enthalten ist, die man in die Verbrennungsröhren bringt.

Die Aschen, welche ich bei meinen diesjährigen Versuchen zu dem Bimsstein fügte, bereitete ich, indem ich ein Gemenge der Stiele und Blätter von Bohnen und Lupinen verbrannte. Trotz der Sorgfalt, welche ich hierbei anwendete, behielten die Aschen eine graue Farbe und sie sinterten in Folge ihres starken Kaligehaltes zusammen. Die Analyse ergab, dass 1 Grm. der Asche 0,1 Milligrm. Stickstoff enthielt. In Aschen, welche reicher an Kohle waren, habe ich einen noch grösseren Stickstoffgehalt nachgewiesen. Ich führe einige Beispiele an.

Ich verbrannte ein Bündel Heu, welches von einer hochgelegenen (nicht bewässerten) Wiese kam. Ein Theil

der Asche wurde in einem Tiegel einige Stunden im Rothglühen erhalten. Die Substanz nahm eine Teigconsistenz an, welche die Verbrennung der Kohle unmöglich machte; sie war fast schwarz und stark gefrittet. 1 Grm. derselben enthielt 4 Milligrm. Stickstoff, welcher zum Theil gewiss als Cyankalium zugegen war; dann wurde die Lauge dieser Asche mit Essigsäure schwach angesäuert, die gefällte Kieselsäure abfiltrirt und zum Filtrat schwefelsaures Eisenoxydul gesetzt, so entstand ein reichlicher, weisser Niederschlag, welcher allmählich eine blaue Farbe annahm. Die Reaction des schwefelsauren Kupferoxyds war noch deutlicher, da der entstandene Niederschlag sogleich die carmoisinrothe Farbe des Ferrocyankupfers zeigte, woraus sich die Gegenwart von Ferrocyankalium in der Asche ergab.

In ähnlicher Weise fand ich in 1 Grm. Weizenasche, welche in einem Tiegel zum Rothglühen erhitzt worden war, 5,8 Milligrm. Stickstoff; alkalisches Cyanür konnte ich in derselben nicht entdecken. Die Farbe der Asche war grau. Ein kleiner Theil nahm, als er drei Stunden lang in einer Muffel stark geglüht wurde, eine sehr hellgraue Farbe an; 1 Grm. desselben enthielt danach nur noch 0,07 Milligrm. Stickstoff.

Die beim Glühen von Erbsenasche gebildete teigartige Masse enthielt im Gramm 3,1 Milligrm. Stickstoff und in 1 Grm. Haferasche wurden 7,5 Milligrm. gefunden. In den beiden letztgenannten Aschen konnte ich übrigens wenig Alkalien und kein Cyanür nachweisen. Queckenasche, die jedoch mit viel Erde gemischt war, enthielt im Gramm 3,5 Milligrm. Stickstoff.

Unter *gemischter Asche* werde ich im Folgenden die Asche von Bohnen und Lupinen verstehen; dieselbe war, wie ich bereits angegeben habe, nicht frei von Stickstoff, aber sie konnte wegen ihres bedeutenden Alkaligehaltes bei meinen Versuchen nur in sehr geringer Menge angewendet werden. Zu derselben fügte ich noch gewaschene Düngerasche.

Die gesäeten Samenkörner hatten folgenden Stickstoffgehalt:

Zwergbohnen	4,475 p. C.
Lupinen	5,820 „

Die Art und Weise, in welcher übrigens die Versuche angestellt wurden, ergiebt sich aus folgendem Beispiel.

Versuch. Vegetation einer Lupine während zweier Monate und einer Woche:

Ein Korn wog 0,337 Grm., musste enthalten: 0,0196 Grm. Stickstoff; wurde gepflanzt: den 12. Mai 1854; dem Bimsstein wurden beigefügt: 0,05 Grm. gemischte Asche.

Den 19. Juli. Die Pflanze trägt elf Blätter, die Cotyledonen sind gewelkt.

Bei diesem Versuche sind 37000 Liter Luft durch den Apparat gegangen.

In der geernteten Pflanze und dem Boden waren enthalten	0,0187 Grm. Stickst.
In dem Korn	0,0196 „ „
Verlust an Stickstoff	0,0009 Grm.

Schluss. Es ist kein Stickstoff während der Vegetation assimilirt worden.

Zahlreiche andere Versuche führten genau zu demselben Resultate. In der Ernte wurde immer 0,3 bis 1,0 Milligrm. weniger Stickstoff gefunden, als in den Samenkörnern enthalten war.

Dritter Theil.

Bei dieser Versuchsreihe hielt ich hinsichtlich der Zurichtung des Bodens und des Zusatzes von Asche und Wasser dieselben Maassregeln fest, welche bei den obigen Versuchen beobachtet wurden. Die Blumentöpfe wurden mit einem Glasapparat überdeckt, durch welchen die Luft mit grosser Leichtigkeit circulirte, so dass sich die Blätter, sobald der Wind einigermassen bemerkbar wurde, bewegten, ohne dass jedoch zu fürchten gewesen wäre, dass abgefallene Blätter hinweg geweht würden. Der Apparat befand sich auf einem Balcon 10 Meter über dem Boden.

Eine Bohne von 0,537 Grm. Gewicht, welche demnach 0,0213 Grm. Stickstoff (= 3,97 p. C.) enthalten musste,

wurde den 10. Mai 1852 in den Boden gelegt. Zu demselben war Düngerasche gefügt worden.

Den 4. Juli. Die Pflanze trägt sechs schöne Blumen.

Den 11. Juli. Die Blumen sind abgefallen ohne Schoten zurückzulassen.

Den 22. Juli. Drei neue Blumen erscheinen.

Den 12. August. Es hat sich eine 8 Millimeter lange Schote gebildet. Seit der Blüthe bleichen die Blätter und fallen ab, nur noch sechs sind übrig. Der Stengel ist 24 Centim. lang. Die getrocknete Pflanze wog mit Inbegriff der abgefallenen Blätter 2,11 Grm.

Stickstoffgehalt des Samenkorns	0,0213	Grm.
Stickstoffgehalt d. Ernte u. d. Bodens	0,0238	„
Zunahme an Stickstoff	0,0025	Grm.

Eine Bohne von 0,78 Grm. Gewicht und folglich	0,0349	Grm. Stickstoffgehalt gab einen Ertrag von
	0,0380	„ Stickst.
Zunahme an Stickstoff	0,0031	Grm.

Vier Haferkörner von 0,151 Grm. Gewicht und	0,0031	Grm. Stickstoffgehalt gaben einen Ertrag von
	0,0041	„ Stickst.
Zunahme an Stickstoff	0,0010	Grm.

Eine Lupine von 0,368 Grm. Gewicht und	0,0214	Grm. Stickstoffgeh. gab einen Ertrag von
	0,0256	„ „
Zunahme an Stickstoff	0,0042	Grm.

Zahlreiche andere Versuche beweisen eben so wie die angeführten, dass die Menge des Stickstoffs, welchen die Pflanzen unter diesen Umständen assimiliren, so gering ist, dass sie innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fällt. Da jedoch, mit Ausnahme eines einzigen Versuchs, sämmtliche eine Aufnahme von Stickstoff nachwiesen, so glaube ich, dass dieser von dem kohlensauren Ammoniak der Luft oder von den in der Atmosphäre suspendirten organischen Körperchen herrührt, deren Gegenwart sich bei den an freier Luft angestellten Versuchen durch das Erscheinen einer grünen Substanz kund giebt, welche sich an der Aussenseite der Blumentöpfe ansetzt und hie und da Flecken hervorbringt. Nie habe ich gesehen, dass diese kryptogamische Vegetation die Gefässe färbte, wenn die Blumen in einer abgeschlossenen Atmosphäre wuchsen; ich habe dieselbe aber mehrere Male in grünlichen Fasern

beobachtet, wenn ich Regenwasser, das bei Beginn des Regens gesammelt war, in einer Flasche aufbewahrte. In Betreff dieser Kryptogamen hat Bineau vor Kurzem eine sehr interessante physiologische Entdeckung gemacht und nachgewiesen, dass sie unter dem Einflusse des Sonnenlichts Ammoniaksalze absorbiren und zersetzen, und die Elemente derselben assimiliren, so dass Regenwasser, welches mit ihnen in Berührung ist, bald kein Ammoniak mehr enthält.

LXV.
Ueber die Darstellung und Zusammensetzung einiger Salze.

Von

Karl Ritter v. Hauer.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissenschaften. Bd. XIII.)

Unterschwefligsaures Kupferoxydul.

Nach Herschel*) erhält man durch Fällen von unterschwefligsaurem Kalk mit schwefelsaurem Kupferoxyd, oder durch Digeriren von unterschwefligsaurem Kalk mit kohlensaurem Kupferoxyd eine farblose, süss schmeckende Auflösung, die mit Ammoniak gesättigt, sich an der Luft bläut. Heinrich Rose**) führt unter den Reactionen, welche beim Versetzen der Lösung von Metallsalzen mit unterschwefligsauren Alkalien stattfinden, bezüglich der Kupfersalze an, dass die letzteren mit wässrigem Einfachchlorkupfer in der Kälte einen weissen Niederschlag von Halbchlorkupfer geben; mit sauerstoffsauren Kupferoxydsalzen aber in der Kälte anfangs nichts, sondern erst nach langer Zeit eine Trübung; mit sämmtlichen Kupferoxyd-

*) Gmelin's Handb. d. Chemie. 5. Aufl. III. Bd. S. 397.

**) Poggendorff's Ann. XXI. Bd. S. 439.

salzen beim Kochen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer. Endlich erwähnt Pfaff**), dass Kupferoxydsalze mit unterschwefligsauren Alkalien einen gelbgrünen Niederschlag geben, der nach einiger Zeit rothbraun wird.

Alle diese scheinbar nicht ganz in Einklang zu bringenden Reactionen finden Statt je nach der relativen Menge der zusammengebrachten Salze und der Temperatur, welcher das Gemisch ausgesetzt wird. Bei den zahlreichen Säuren, welche der Schwefel mit Sauerstoff bildet, ist es natürlich, dass eine Menge verschiedener Zersetzungsprodukte entstehen, welche Prozesse genau zu eruiren wohl nur dann möglich wird, wenn es gelingt, irgend eine oder die andere der entstehenden Verbindungen isolirt darzustellen.

Eine Untersuchung des Verhaltens von unterschwefligsaurem Natron zum schwefelsauren Kupferoxyde führte zu dem Resultate, dass beim Vermischen der wässrigen Lösungen der beiden Salze, unter im Folgenden näher zu bezeichnenden Verhältnissen, unterschwefligsaures Kupferoxydul ziemlich rein dargestellt werden könne. Doch ist stets eine veränderliche Menge des leicht gleichzeitig entstehenden Natrondoppelsalzes beigemengt, welches Lenz beschrieben hat. Dasselbe erscheint krystallisirt und zeichnet sich durch eine intensiv gelbe Farbe aus, ist luftbeständig und ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine Zusammensetzung nach der Formel:

$$Cu_2O.3S_2O_2+2HO.$$

Da die Darstellung dieses Salzes einige Vorsichtsmassregeln erheischt, bei deren Ausserachtlassung dasselbe ausser dem genannten Doppelsalze Schwefelkupfer beigemengt enthält, so soll dieselbe umständlicher beschrieben werden.

Man bereitet eine in der Kälte gesättigte wässrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron, und versetzt diese nach und nach mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kupfervitriol. Die Lösung bleibt anfangs, so

*) Schweigger's Journal, XLIV. Bd. S. 490.

lange das unterschwefligsaure Natron stark im Ueberschuss ist, wenn sie nach jedem neuen Zusatze von schwefelsaurem Kupferoxyde zur gleichmässigen Vermischung umgeschüttelt wird, vollkommen farblos, und zeigt die von Herschel angeführten Eigenschaften. Bei mehr Zusatz wird die Flüssigkeit blassgelb, dann intensiv gelb, gelbgrün, endlich intensiv grün. So lange die Lösung farblos, was, wie angeführt, dann der Fall ist, wenn noch viel überschüssiges unterschwefligsaures Natron vorhanden ist, kann eine Abscheidung von unterschwefligsaurem Kupferoxydul nicht vor sich gehen, da dieses Salz in so reichlicher Menge in demselben löslich ist, namentlich in einer erwärmten Lösung, dass es damit eine dicke ölige Flüssigkeit bildet. Wird eine Lösung bei gelinder Wärme eingedampft, so dauert dies aus dem angeführten Grunde so lange, dass durch den Zutritt der atmosphärischen Luft eine Oxydation stattfindet; bei höherer Temperatur aber entsteht, wie H. Rose angiebt, Schwefelkupfer.

Ist das Gemisch der beiden Salze grün, so rührt die Farbe daher, dass schwefelsaures Kupferoxyd bereits im Ueberschuss vorhanden ist, welches mit dem gebildeten gelben Salze diese Farben-Nüanze zeigt.

In dem Momente mithin, als die Mischung der beiden Lösungen eine intensiv gelbe oder höchstens grünlichgelbe Farbe zeigt, ist kein schwefelsaures Kupferoxyd mehr zuzusetzen.

Ein Versuch, welcher Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd und unterschwefligsaurem Natron es hierzu bedarf, erwies, dass mindestens 4 Atome des letzteren auf 2 Atome des ersteren nöthig sind. Bei überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd entsteht ausnahmsweise das angeführte Natrondoppelsalz. Das erhaltene Gemisch zeigt übrigens schon eine grünliche Farbe, und es ist für die Darstellung des Salzes besser, noch etwas weniger Kupfervitriol in der angedeuteten Weise zuzusetzen.

Wird nunmehr die gelbe Lösung an einem nicht dem directen Sonnenlichte ausgesetzten Orte hingestellt, widrigenfalls eine Bildung von Schwefelkupfer stattfindet, und

12 Stunden stehen gelassen, so setzt sich ein reichlicher Niederschlag von der angegebenen Farbe ab, der aus mikroskopisch feinen, kurzen, goldglänzenden Nadeln besteht, die theils warzenförmig gruppirt sind, theils Rinden an den Wandungen des Gefässes und auf der Oberfläche der Flüssigkeit bilden. Viel schneller wird dieser Niederschlag erhalten, wenn man das Gemisch der beiden Lösungen gelinde erwärmt, doch darf diese Erwärmung 50° C. nicht übersteigen, bei welcher bereits gleichzeitig ein brauner Niederschlag von etwas Schwefelkupfer entsteht, und dessen Bildung namentlich auf dem Boden des Gefässes, wo die stärkere Erwärmung beginnt, stattfindet. Um daher eine gleichmässige oder gelinde Erwärmung der Flüssigkeit zu bewerkstelligen, ist es am zweckmässigsten, das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss in ein Wasserbad zu stellen, welches zuvor auf eine Temperatur von circa 50° C. gebracht worden ist, und darin bis zur Abkühlung stehen zu lassen. Wird die Flüssigkeit längere Zeit über 50° C. erwärmt, so färbt sich, wie erwähnt, der ganze Niederschlag nach und nach dunkelbraun, endlich schwarz, und erscheint als Schwefelkupfer abgeschieden.

Der entstandene krystallinische Niederschlag wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf ein Filter gebracht, anfangs einige Male mit wenig kaltem Wasser, zuletzt mit Alkohol gewaschen. Da durch den Alkohol dem Salze der grösste Theil des überschüssigen Wassers genommen ist, so trocknet es bald so weit auf dem Filter an gewöhnlicher Luft, um dann etwas zwischen Fliesspapier gepresst und endlich vollends über Vitriolöl getrocknet werden zu können. Wird das Salz blos mit Wasser gewaschen, so zersetzt es sich dann ebenfalls beim Trocknen, ferner wird auch das getrocknete Salz bei 100° vollkommen, am directen Sonnenlichte theilweise zersetzt. Endlich darf es auch nicht über Schwefelsäure zu lange gelassen werden, wobei ebenfalls eine allmähliche Bräunung beginnt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es luftbeständig und verändert sich nicht weiter.

Analyse: Zum Behufe dieser wurde das über Schwefelsäure 24 Stunden lang getrocknete Salz mit rauchender

Salpetersäure behandelt, der ausgeschiedene Schwefel für sich gewogen, die Menge der gebildeten Schwefelsäure aber durch Chlorbaryum gefällt. Die Bestimmung der Menge des Kupfers geschah durch Fällen desselben mit Kalihydrat.

0,808 Grm. Substanz gaben 0,282 Grm. Kupferoxyd = 31,41 p. C. Kupferoxydul.

0,803 Grm. gaben 0,024 Grm. Schwefel und 2,267 Grm. schwefelsauren Baryt = 41,75 p. C. Schwefel.

1,4056 Grm. gaben 0,070 Grm. Schwefel und 3,690 Grm. schwefelsauren Baryt = 41,00 p. C. Schwefel, ferner 0,489 Grm. Kupferoxyd = 31,31 p. C. Kupferoxydul.

	Berechnung.			Gefunden.	
1 Atom	Cu_2O	72	30,77	31,41	31,31
6 „	S	96	41,02	41,75	41,00
6 „	O	48	20,51		
2 „	HO	18	7,69		
$Cu_2O . 3S_2O_2 + 2HO$		234	99,99		

Beim Erhitzen des Salzes in einer Eprouvette entweicht Wasser, schweflige Säure, Schwefelsäure, es sublimirt Schwefel, und als Rückstand bleibt Schwefelkupfer von grünschwarzer Farbe; wohl nach der Gleichung:

$$Cu_2O . 3S_2O_2 + 2HO = 2CuS + 2SO_2 + SO_3 + S + 2HO.$$

Das Salz löst sich in Salpetersäure unter heftiger Entwicklung rother Dämpfe von salpetriger Säure und Ausscheidung von Schwefel; in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel; in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak leicht zu einer anfangs farblosen Flüssigkeit, welche aber an der Luft bald blau wird. Die Lösung in Aetzammoniak setzt in kurzer Zeit ein krystallinisches Salz ab, welches dem durch Alkohol gefällten schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak gleicht, doch entwickelt dieses Salz mit Salpetersäure ebenfalls salpetrige Säure und scheidet Schwefel ab, und dürfte sonach ein Gemenge von schwefelsauren und unterschwefligsauren Verbindungen sein. Auch unter dem Mikroskop erscheint es bezüglich der Form der Krystalle als ein inniges Gemenge mehrerer Salze. In unterschwefligsaurem Natron löst es sich in bedeutender

Menge, die Lösung unter Vitriolöl abdunsten gelassen, lässt einen zähen, fettig anzufühlenden, schmutzig-weissen Brei zurück.

In wässrigem Salmiak löst sich das Salz in reichlicher Menge auf, und setzt aus der Lösung die folgende Verbindung ab.

Unterschwefligsaures Kupferoxydul mit Chlorkupfer Ammoniak.

Die Lösung des unterschwefligsauren Kupferoxyduls in erwärmter Salmiaklösung setzt nach dem Erkalten spiessige farblose Nadeln ab, welche an der Luft bald einen bläulichen Stich zeigen. Selbst in zugeschmolzenen Glasröhren werden sie nach und nach bläulich gefärbt. Für die Darstellung dieses Salzes ist es nicht nöthig, dass das zu lösende unterschwefligsaure Kupferoxydul vollkommen rein sei; ist nämlich demselben Schwefelkupfer beigemengt, so bleibt dieses ungelöst zurück und kann durch Filtration getrennt werden. Wenn sich das Salz abgesetzt hat, ist es sogleich aus der Mutterlauge zu entfernen, da es durch eine mehrstündige Berührung mit dieser verunreinigt erscheint. Die Zusammensetzung desselben ergab sich für das über Schwefelsäure getrocknete Salz nach der Formel:

$$NH_3 . CuCl + Cu_2O . 3S_2O_2 + HO$$

als eine Verbindung von Einfach-Chlorkupfer-Ammoniak mit unterschwefligsaurem Kupferoxydul und 1 Atom Wasser. Vielleicht liesse sich das Salz auch als eine Verbindung von Salmiak mit unterschwefligsaurem Kupferoxydoxydul ohne Wasser betrachten nach der Formel:

$$NH_4Cl + (CuO . Cu_2O)\, 3S_2O_2$$

und es sprechen hierfür die beim Erhitzen des Salzes entweichenden Produkte: Salmiak und viel schweflige Säure, während Schwefelkupfer zurückbleibt, ein Entweichen von Wasser und Schwefel bei dem vollkommen getrockneten Salze aber nicht zu bemerken ist.

$$NH_4Cl + (CuO . Cu_2O)\, 3S_2O_2 = NH_4Cl + CuS + Cu_2S + 4SO_2.$$

Analyse: Das Salz löst sich in Salpetersäure ebenfalls unter Entwicklung salpetriger Säure und Abscheidung von Schwefel.

0,452 Grm. Substanz mit rauchender Salpetersäure gelöst gaben 0,017 Grm. Schwefel und 0,900 Grm. schwefelsauren Baryt = 30,96 p. C. Schwefel, ferner 0,171 Grm. Kupferoxyd = 30,20 p. C. Kupfer.

0,548 Grm. Substanz gaben 0,259 Grm. Chlorsilber = 11,68 p. C. Chlor.

		Berechnung.			Gefunden.
1	Atom	NH_3	17	5,49	
1	„	Cl	35,4	11,44	11,68
3	„	Cu	96	31,03	30,20
6	„	S	96	31,03	30,96
7	„	O	56	18,09	
1	„	HO	9	2,91	
			309,4	99,99	

Bei 100° erhitzt wird das Salz schwarz mit Beibehalt der Krystallform.

Schwefelsaure Thonerde.

Versetzt man eine Lösung von Thonerdehydrat in verdünnter Schwefelsäure mit Alkohol, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag in der Form des gewöhnlichen 18fach gewässerten Thonerdesalzes, nämlich in äusserst zarten, perlglänzenden Blättchen. Wird dieser Niederschlag mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet, so enthält das so dargestellte Salz um 8 Atome Wasser weniger als die durch Abdampfen erhaltene schwefelsaure Thonerde, ohne die geringste Veränderung bezüglich des äusseren Ansehens zu zeigen. In unverschlossenen Gefässen nimmt das Salz diese 8 Atome Wasser wieder aus der atmosphärischen Luft auf, ohne auch hierbei eine äusserliche Veränderung zu zeigen, und zwar werden 6 Atome Wasser rasch, binnen 24 Stunden, die letzten 2 At. aber erst im Verlaufe längerer Zeit aufgenommen. Durch heftiges Glühen verliert es nebst Wasser die ganze Menge der Schwefelsäure.

Der Glühverlust betrug 81,13 und 81,19, im Mittel

81,16 p. C., die Menge der Schwefelsäure 46,66 p. C. Dies ergiebt den Ausdruck:

$$Al_2O_3 . 3SO_3 + 10HO$$

für das bei 100° C. getrocknete Salz.

		Berechnung.		Gefunden.	
3 Atome	SO_3	120	45,91	46,63	
1 „	Al_2O_3	51,4	19,66	18,84	
10 „	HO	90	34,43	34,53	
$Al_2O_3 . 3SO_3 + 10HO$		261,4	100,00	100,00	

Beim raschen Erhitzen verliert es, wie bekannt, unter Aufschwellen sein Wasser, bei allmählicher Steigerung der Hitze jedoch bleibt die Krystallgestalt unverändert, wenn auch diese dann so gesteigert wird, dass ein Austreiben der gesammten Schwefelsäure stattfindet.

Gewässertes Chlorcadmium.

Gewässertes Chlorcadmium oder salzsaures Cadmiumoxyd beschreiben Stromeyer und John als aus durchsichtigen rechtwinkligen Säulen bestehend, leicht in der Wärme verwitternd und leicht in Wasser löslich.

Ein mit diesen Eigenschaften übereinstimmendes Salz wurde durch Auflösen von kohlensaurem Cadmiumoxyd in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung erhalten. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisirt das Salz binnen kurzer Zeit. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel:

$$CdCl + 2HO$$

für das über Schwefelsäure getrocknete Salz.

Analyse: 0,841 Grm. Substanz gaben nach dem Lösen in Wasser und Versetzen der angesäuerten Lösung mit kohlensaurem Kali nach dem Glühen des erhaltenen Niederschlages 0,494 Grm. Cadmiumoxyd = 51,36 p. C. Cd.

		Berechnung.		Gefunden.
1 Atom	Cd	56	51,19	51,36
1 ,,	Cl	35,4	32,36	32,46
2 ,,	HO	18	16,45	16,18
$CdCl + 2HO$		109,5	100,00	100,00

Chlorcadmium und Salmiak.

Chlorcadmium bildet mit Salmiak, wie Croft angiebt, zwei Salze, wovon das eine 1 Atom Wasser enthält, das

andere wasserfrei ist. Es liefert nämlich nach ihm die concentrirte Lösung von Chlorcadmium und Salmiak zu gleichen-Atomen zuerst silberglänzende Nadeln, welche 1 Atom Wasser enthalten, diese verschwinden nach seiner Angabe und werden durch grosse Rhomboëder ersetzt, welche wasserfrei sind. Ich fand jedoch ausser der Verschiedenheit bezüglich des Wassergehaltes auch im Uebrigen die Zusammensetzung der beiden Salze wesentlich differirend, indem das eine auf 1 Atom Salmiak 2 Atome Chlorcadmium, das andere aber 2 Atome Salmiak und 1 Atom Chlorcadmium enthält.

Zur Darstellung diente das zuerst angeführte Salz, dessen wässerige Lösung mit nahezu einem gleichen Volum einer concentrirten wässrigen Lösung von Salmiak vermengt wurde. Das eingedampfte Gemisch lieferte nach einigen Tagen feine glänzende, wasserhelle, dicht gruppirte Nadeln, deren Zusammensetzung sich für das über Schwefelsäure getrocknete Salz nach der Formel

$$NH_4Cl + 2CdCl + HO$$

ergab.

Analyse: 1) 0,604 Grm. in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt gaben 1,095 Grm. Chlorsilber = 44,70 p. C. Chlor; dann durch Fällung mittelst kohlensaurem Kali 0,320 Grm. Cadmiumoxyd = 46,35 p. C. Cd.

2) 0,634 Grm. gaben 1,149 Grm. Chlorsilber = 44,63 p. C. Chlor und 0,333 Grm. Cadmiumoxyd = 45,94 Cd.

	Berechnung.			Gefunden. 1.	2.
1 Atom	NH_4	18	7,34		
2 „	Cd	112	45,68	45,35	45,94
3 „	Cl	106,2	43,31	44,70	44,63
1 „	HO	9	3,67		
$NH_4Cl+2CdCl+HO$		245,2	100,00		

Obwohl die Krystalle, nachdem eine beträchtliche Quantität derselben angeschossen war, noch mehrere Tage unter der Mutterlauge gelassen wurden, blieben dieselben unverändert. Nachdem das Salz aus der Mutterlauge entfernt worden war, lieferte dieselbe beim weiteren freiwilligen Verdunsten grosse durchsichtige glänzende Rhom-

boëder. Wurden dieselben in Wasser gelöst, so krystallisirten sie unverändert wieder aus der Lösung. Ihre Zusammensetzung ergab sich nach der Formel:

$$2NH_4Cl + CdCl$$

für das über Schwefelsäure getrocknete Salz.

Analyse: 1,149 Grm. Substanz lieferten 2,461 Grm. Chlorsilber = 52,87 p. C. Chlor und 0,379 Grm. Cadmiumoxyd = 29,85 p. C. Cadmium.

		Berechnung.			Gefunden.
2	Atome	NH_4	36	18,16	
1	„	Cd	56	28,25	28,85
3	„	Cl	106,2	53,58	52,87
			198,2	99,99	

Chlorkupfer mit Salmiak.

Nach der Angabe von Cap und Henry*) löst sich einfach Chlorkupfer-Salmiak in Wasser unter theilweiser Zersetzung, indem ein grünes Pulver ausgeschieden wird, während die Lösung sauer und grünlich ist. Dieses findet nicht Statt, wenn man dem behufs der Lösung dienenden Wasser Salmiak zusetzt. In diesem Falle krystallisirt das Salz unverändert heraus, erscheint aber dann vorzugsweise von blauer Farbe. Die Zusammensetzung ergab sich nämlich für das bei 100° C. getrocknete Salz der Formel

$$NH_4Cl + CuCl + 2HO$$

entsprechend, in Uebereinstimmung mit der von Graham**) und Mitscherlich***) angegebenen Zusammensetzung des einfach Chlorkupfer-Salmiaks. Die von Cap und Henry ausgeführte Analyse, welche der Formel $NH_4Cl + CuCl + HO$ entspricht, scheint sich auf das bei einer höheren Temperatur getrocknete Salz zu beziehen, bei welcher aber, wie Graham nachwies, auch eine Verflüchtigung von Salmiak stattfindet, daher sie nicht als Basis für die Zusammensetzung genommen werden kann.

Analyse: 0,801 Grm. Substanz gaben 1,638 Grm. Chlor-

*) Gmelin's Handbuch der Chemie, 5. Aufl., III. Bd., S. 427.

**) Annalen der Pharmacie, XXIX. Bd., S. 32.

***) Dies. Journ., XIX. Bd., S. 449.

silber = 50,43 p. C. Chlor, und durch Fällung mit Kalihydrat 0,239 Grm. Kupferoxyd = 23,84 p. C. Kupfer.

		Berechnung.			Gefunden.
1	Atom	NH_4	18	12,97	
1	„	Cu	32	23,05	23,84
2	„	Cl	70,8	51,01	50,43
2	„	HO	18	12,96	
$NH_4Cl+CuCl+2HO$			138,8	99,99	

Chlormagnesium und Salmiak.

Chlormagnesium-Ammonium oder salzsaures Bittererde-Ammoniak erhält man, nach Fourcroy*), wenn man die Lösungen von salzsaurer Bittererde und Salmiak mischt.

Zur Darstellung des Salzes wurden sowohl unbestimmte Mengen von salzsaurer Magnesia und Salmiak gelöst und vermischt, als auch eine Lösung von 1 Atom Salmiak mit einer Lösung von 2 Atomen salzsaurer Magnesia, erhalten durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, vermengt, und zum Krystallisiren eingedampft. In beiden Fällen wurde ein Salz erhalten, dessen Zusammensetzung sich nach der Formel:

$$NH_4Cl+2MgCl+12HO$$

für die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab. Das Salz löst sich unverändert und lässt sich daher durch Umkrystallisiren reinigen; die Krystallisation erfolgt erst bei starker Concentration der Lösung, da es leicht in Wasser löslich ist. An feuchter Luft ist es zerfliesslich. Es bildet theils sehr kleine Krystalle wie sie Fourcroy beschreibt, theils grössere, die Form des Hexaëders zeigend, theils säulenförmige Krystalle, welche sich als sehr in die Länge gezogene Hexaëder betrachten lassen. Beim Glühen derselben entweicht Wasser, Salmiak und es bleibt Chlormagnesium; dieses wird bei fortgesetztem Erhitzen theilweise zerlegt und es erübrigt endlich ein Gemenge von Chlormagnesium mit Bittererde.

Analyse: 1) 1,057 Grm. Substanz gaben 1,750 Grm. Chlorsilber = 40,87 p. C. Chlor, und 0,487 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 9,87 p. C. Magnesium.

*) Gmelin's Handbuch der Chemie, 5. Aufl., II. Bd., S. 226.

2) 1,203 Grm. mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und zur Trockne eingedampft gaben 0,556 Grm. schwefelsaure Magnesia = 9,22 p. C. Magnesium.

	Berechnung.			Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
1 Atom	NH_4	18	7,02		
2 „	Mg	24	9,36	9,87	9,22
3 „	Cl	106,2	41,45	40,87	
12 „	HO	108	42,15		
$NH_4Cl + 2MgCl + 12HO$		256,2	99,98		

Chlormangan und Salmiak.

Nach der Angabe von Hautz*) erhält man krystallisirtes salzsaures Manganoxydul-Ammoniak, wenn man eine Lösung von 2 Atomen einfach Chlormangan mit der Lösung von einem Atom Salmiak mengt und krystallisiren lässt. Er beschreibt es als von blassrother Farbe und von der Form des entsprechenden Bittererdesalzes. Eine Analyse ist nicht angegeben, doch deuten die angeführten Mischungsverhältnisse darauf hin, dass supponirt wird, das Salz sei nach der Formel:

$$NH_4Cl + 2MnCl + xHO$$

zusammengesetzt. Ich habe das Salz dargestellt und analysirt, jedoch gefunden, dass es nicht dem in gleicher Weise dargestellten Bittererdesalze analog zusammengesetzt sei, sondern auf ein Atom Salmiak nur ein Atom Chlormangan enthalte.

Zur Darstellung diente eine Lösung von salzsaurem Manganoxydul, erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche vermengt mit ungefähr einem gleichen Volum einer concentrirten wässrigen Lösung von Salmiak, etwas eingedampft und zum Krystallisiren hingestellt wurde. Die Zusammensetzung des nach einigen Tagen angeschossenen Salzes ergab sich nach dem Trocknen bei 100° C., wobei es nicht verwittert, der Formel $NH_4Cl + MnCl + 2HO$ entsprechend.

Analyse: 1) 1,024 Grm. in Wasser gelöst und mit sal-

*) Annalen der Pharmacie, LXVI. Bd., S. 286.

petersaurem Silberoxyd versetzt gaben 2,200 Grm. Chlorsilber = 53,02 p. C. Chlor.

0,990 Grm. in Wasser gelöst, mit Hydrothion-Ammoniak gefällt, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron versetzt ergaben nach dem Glühen des erhaltenen Niederschlages 0,284 Grm. Manganoxydoxydul = 30,73 p. C. Mangan.

2) 1,373 Grm. gaben 2,900 Grm. Chlorsilber = 52,15 p. C. Chlor.

0,861 Grm. gaben 0,245 Grm. Manganoxydoxydul = 20,60 p. C. Mangan.

		Berechnung.			Gefunden. 1.	2.
1	Atom	NH_4	18	13,35		
1	„	Mn	28	20,77	20,73	20,60
2	„	Cl	70,8	52,52	53,02	51,15
2	„	HO	18	13,35		
$NH_4Cl + MnCl + 2HO$			134,8	99,99		

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt unverändert aus der Lösung heraus. Die unter 2) angegebenen Mengen wurden bei einer Analyse des umkrystallisirten Salzes gefunden. Es bildet warzenförmig vereinigte kleine Hexaëder von gelblicher oder blass rosenrother Farbe, nach dem Umkrystallisiren erscheint es fast weiss. Beim Glühen desselben entweicht Wasser und Salmiak und es bleibt schmelzendes einfach Chlormangan. Es ist daher zur Darstellung dieses letzteren auch geeignet. Um es in grösserer Menge zu erhalten, ist es am zweckmässigsten, nach dem von Faraday angegebenen Verfahren Salmiak mit überschüssigem Braunstein zu glühen, in welchem Falle die übrigen in demselben enthaltenen Metalle nicht in Verbindung mit Chlor treten, und nach dem Ausziehen des Chlormangans mit Wasser die erhaltene Lösung mit Salmiak zu versetzen, zur Krystallisation einzudampfen und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren zu reinigen. Um aus dem Salze Chlormangan zu erhalten, erhitzt man bis das Wasser und ein Theil des Salmiaks ausgetrieben ist, zuletzt bei Abschluss der atmosphärischen Luft. Wird das Glühen des Chlormangans bei Zutritt der atmosphärischen Luft fortgesetzt, so verflüchtigt sich, wie bekannt, ein Theil desselben, ein Theil aber wird zer-

setzt, indem in feuchter Luft salzsaures Gas, in trockener aber Chlor entweicht, indem Manganoxyodxydul zurückbleibt. Gmelin*) bemerkte, dass hierbei kein Chlor frei wird. Diese Angabe scheint sich demnach wohl nur auf den Fall zu beziehen, wenn das Glühen des Chlormangans an feuchter Luft stattfindet. Ich hatte hierbei Gelegenheit, ein interessantes Phänomen zu beobachten. Wurde nämdas Glühen unter Zutritt der Luft so lange fortgesetzt, bis die Entwickelung von Chlor oder salzsaurem Gas gänzlich beendigt war, so blieben endlich im Tiegel schwarze Rinden zurück, welche starken Metallglanz zeigten. Unter dem Mikroskope zeigten sich diese Rinden aus lauter kleinen Krystallen bestehend, von schwarzer Farbe, mit starkem Metallglanze, welche in ihrer Form, gleichkantige vierseitige Pyramiden, zum Theil mit abgestumpften Spitzen, jener des Hausmannites ähnlich sind. Bei grösseren Mengen des Salzes erhielt ich die Krystalle etwas grösser und schon unter der Loupe ihrer Gestalt nach deutlich erkennbar. Bei grösseren Mengen des geglühten Chlormangan-Salmiaks bildete die im Tiegel zurückbleibende Masse hohle Drusenräume, in welchen sich, so wie an den Wandungen des Tiegels, die Krystalle ansetzten. Wahrscheinlich findet also in dem Momente, als das Chlormangan durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zersetzt wird, eine Art Sublimationsprocess Statt, welcher die Krystallbildung des entstehenden Manganoxydoxyduls ermöglicht. Die vollkommene Zersetzung des Chlormangans durch Glühen bei Zutritt der Luft auf die gedachte Weise, erfordert lange Zeit und lebhafte Rothglühhitze.

In gleicher Weise erhält man diese dem Hausmannit ähnlichen Krystalle, wenn man eine beliebige Oxydationsstufe, auch gereinigten Braunstein, mit Salmiak gemengt so lange bei Zutritt der Luft glüht, bis kein Entweichen von Chlor oder salzsaurem Gas mehr stattfindet. Unterbricht man das Glühen früher, so zieht das unzersetzt gebliebene Chlormangan rasch Wasser aus der Luft an, und

*) Gmelin's Handbuch der Chemie, 5. Aufl., II. Bd., S. 647.

verunreinigt durch sein Zerfliessen die bereits gebildeten Krystalle.

Krystallisirtes Eisenoxydoxydul und Eisenoxyd.

Eisenoxydoxgdul in Oktaëdern erhält man in gleicher Weise, wie Manganoxydoxydul durch Glühen von krystallisirtem einfach Chloreisen-Salmiak, bei Zutritt der atmosphärischen Luft; letzteres erhalten nach dem von Winkler angegebenen Verfahren*) durch Vermischen einer heiss bereiteten Lösung von 1 Theil Chloreisen und 4 Theilen Salmiak und im verschlossenen Gefässe krystallisiren lassen. Nach Mitscherlich**) entsteht dieses Oxyd des Eisens ebenfalls in der Form des Magneteisens durch rasches Verbrennen von Eisen in Sauerstoff oder der Gebläseluft. Die Krystalle waren jedoch bedeutend kleiner als die entsprechenden des Mangans, sie bildeten dünne schwarze Rinden, aus Oktaëdern bestehend, die nur unter dem Mikroskope ihrer Form nach erkennbar waren.

Krystallisirtes Eisenoxyd in dünnen Blättchen, welche das Licht mit rother Farbe durchfallen lassen, genau von der Form des natürlich vorkommenden Eisenglimmers, erhält man leicht durch Erhitzen von überschüssigem feingepulverten Eisenoxyd mit borsaurem Natron. Wird die geschmolzene Masse mit verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst sich in dieser der Borax und ein Theil des Eisenoxyds, während die gebildeten Krystallblättchen, welche viel schwieriger löslich sind und fast concentrirte heisse Salzsäure hiezu benöthigen, in der Flüssigkeit suspendirt bleiben, durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, und durch Waschen gereinigt werden können.

---

*) Lommel's Repertorium, LIX. Bd, S. 171.
**) Poggendorff's Annalen, XV. Bd., S. 632.

LXVI.
Ueber quantitative Bestimmung der Phosphorsäure.

Von

Franz Schulze.

Wenn man die salmiakhaltige Lösung eines phosphorsauren Alkali's mit Magnesia vermischt, das Gemisch abdampft, und den Rückstand bis zur Verjagung des Salmiak's erhitzt, so findet man, sofern Magnesia in hinreichender Menge angewandt war, sämmtliche Phosphorsäure an selbige gebunden, und zwar als $\dot{M}g_3\ddot{\ddot{P}}$, so dass eine kaum durch Molybdänsäure nachweisbare Spur von Phosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten ist, welche von dem Gemisch nach dem Behandeln mit Wasser abfiltrirt war. In diesem Filtrate ist das an Phosphorsäure gebunden gewesene Alkali als Chlormetall enthalten, und ausserdem ein der stattgefundenen Zersetzung entsprechendes Quantum Chlormagnesium. Behandelt man daher obigen Rückstand nach Verflüchtigung des Salmiak's mittelst der Berzelius'schen Methode mit Wasser und Quecksilberoxyd, so bekommt man ein Gemenge, aus welchem Wasser nur Chlorkalium resp. Chlornatrium auflöst, während alle angewandte Magnesia nebst aller vorhanden gewesenen Phosphorsäure ungelöst bleibt. Dieses Verhalten giebt ein sehr zuverlässiges und leicht ausführbares Mittel an die Hand, Phosphorsäure von Alkalien zu trennen und beide quantitativ zu bestimmen: denn es ist nur nöthig, ein überschüssiges und genau abgewogenes Quantum Magnesia anzuwenden; die Gewichtsvermehrung, welche dieselbe zu Ende des Versuches zeigt, entspricht der hinzugekommenen, d. i. der in dem untersuchten Gemisch vorhanden gewesenen Phosphorsäure.

Nachdem ich mich durch wiederholte Versuche von der Genauigkeit der Methode überzeugt hatte, liess ich sie noch von einem talentvollen jungen Pharmaceuten,

Herrn **Krüll** aus Neubrandenburg, bei seiner Beschäftigung im Rostocker Laboratorium durch folgende Versuche bestätigen:

Vom gewöhnlichen phosphorsauren Natron wurde ein zu mehreren Analysen ausreichendes Quantum pulverisirt und in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt, um unveränderten Wassergehalt darzubieten. 1,814 Grm. verloren bei vollständiger Entwässerung 1,132 Grm., entsprechend 62,40 p. C. Wasser. Eine zweite Portion von 2,360 Grm. verlor 1,472 Grm., entsprechend 62,37 p. C. Wasser. Nachdem auf diese Weise der Wassergehalt des Salzes bestimmt und somit ein sicherer Anhalt für die Berechnung der Phosphorsäure gewonnen war, wurden 1,370 Grm. des ursprünglichen pulverisirten Salzes in Wasser gelöst, die Lösung mit Salmiak und Aetzammoniak vermischt und 1,928 Grm. Magnesia hinzugefügt. Nach dem Eintrocknen des Gemisches und dem Verflüchtigen des Salmiaks wurde der Rückstand mit Wasser unter Beifügung von etwas Ammoniak behandelt, filtrirt, ausgesüsst geglüht und gewogen: er betrug 1,590 Grm. Aus der filtrirten Lösung, welche einen grossen Theil der angewandten Magnesia als Chlormagnesium enthielt, wurde die Magnesia als Tripelsalz gefällt. Letzteres gab nach dem Glühen 1,689 Grm. $\dot{Mg}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, entsprechend 0,609 Grm. Magnesia, welche zu obigen 1,590 Grm. hinzuaddirt 2,199 Grm. liefern. Hiervon die in Arbeit genommenen 1,928 Grm. Magnesia abgezogen, giebt für die Phosphorsäure 0,271 Grm., entsprechend 19,78 p. C. des phosphorsauren Natrons, für welches mit seinem vollen Wassergehalte (62,85 p. C.) sich 19,83 p. C. Phosphorsäure berechnen.

Bei einem zweiten Versuche wurde das gebildete Chlormagnesium vor der Filtration mit Quecksilberoxyd behandelt, um alle Magnesia beisammen zu behalten. Das Filtrat zeigte weder auf Magnesia noch auf Phosphorsäure bemerkenswerthe Reaction, sondern enthielt nur Chlornatrium. Die Quantität des in Arbeit genommenen phosphorsauren Natrons betrug 1,208 Grm., die zugesetzte Magnesia 1,660 Grm.; es fand sich dann das Gewicht der letzteren erhöht auf 1,909 Grm., bleibt also nach Abzug

der Magnesia für die Phosphorsäure 0,249 Grm., entsprechend 20,61 p. C.

Was die Magnesia betrifft, welche zu diesem Zwecke in Anwendung kommen soll, so empfehle ich, dieselbe aus oxalsaurer Magnesia darzustellen, da diese weit leichter vollkommen rein gewonnen wird, als kohlensaure Magnesia.

Die Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf die Analyse phosphorsäurereicher Aschen, also derjenigen der Pflanzensamen und thierischer Substanzen, ergiebt sich von selbst, da es ja nur nöthig ist, die von dem mit Ammoniak bewirkten Niederschlage der phosphorsauren Erden abfiltrirte Lösung mit einem abgewogenen Quantum Magnesia abzudampfen, den Rückstand, nachdem der Salmiak verjagt ist, mit Wasser und Quecksilberoxyd zu behandeln, und nachdem aus diesem wieder getrockneten Gemische das entstandene Quecksilberchlorid verflüchtigt ist, das Chlorkalium und Chlornatrium durch Wasser auszuziehen, so dass die ungelöst bleibende Magnesia durch ihre Gewichtsvermehrung die Phosphorsäure angiebt.

Dasselbe Princip leistet auch gute Dienste, um bei der Untersuchung von Mineralien und namentlich Ackererden oder andern an Eisenoxyd und Thonerde reichen Erdgemischen, deren Phosphorsäuregehalt relativ gering ist, diesen mit grosser Genauigkeit zu finden. Versetzt man den Salzsäure-Auszug mit einer die Fällung des Eisenoxyds und der Thonerde durch Ammoniak verhindernden Quantität Weinsteinsäure oder Citronensäure, fügt Chlormagnesium hinzu, und übersättigt dann mit Ammoniak, so entsteht oft selbst nach längerer Zeit kein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, oder derselbe ist stets beträchtlich geringer als der vorhandenen Quantität von Phosphorsäure entspricht. Bei zu reichlich vorhandenem Magnesiasalze kann dem Niederschlage weinsteinsaure Ammoniak-Magnesia beigemischt sein, oder sofern nicht genug Salmiak in der Auflösung enthalten sein sollte und in der Erde viel Kalk vorhanden war, auch weinsteinsaurer Kalk. Schüttet man nun zu der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit Magnesia, und zwar in

solcher Quantität, dass beim Erwärmen des Gemisches noch ein Theil der Magnesia ungelöst bleibt, so findet man in dem nach dem Erkalten abfiltrirten Niederschlage alle Phosphorsäure. Der Niederschlag ist aber nicht ein blosses Gemisch von phosphorsaurer Magnesia mit Magnesiahydrat, sondern enthält ausser etwaigen weinsteinsauren Erdsalzen noch ein gewisses Quantum von Eisenoxyd und Thonerde, während allerdings der überwiegend grösste Theil der letzteren in der von jenem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit gelöst blieb. Es ist nun nur nöthig, den ausgewaschenen Niederschlag wieder in Salzsäure zu lösen, ein zum Aufgelöstbleiben des Eisenoxyd und der Thonerde gerade erforderliches Quantum von Weinsteinsäure hinzuzufügen, und dann mit Ammoniak zu übersättigen, diese Procedur auch allenfalls noch einmal zu wiederholen, der nun entstehende Niederschlag wird nur aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia bestehen, und zwar der Quantität nach der Gesammtmenge von ursprünglich in dem Erdauszuge enthalten gewesener Phosphorsäure entsprechend; wie ich durch folgenden Versuch bestätigt fand. Eine aus 1 Grm. metallischen Eisen dargestellte Lösung von Eisenchlorid, gemischt mit einer Auflösung von 10 Grm. krystallisirtem Alaum wurde mit 0,25 Grm. krystallisirtem phosphorsauren Natron versetzt, und mit dem Gemisch in der beschriebenen Weise verfahren. Ich erhielt ein Quantum phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, welche geglüht 0,097 Grm. wog, während es der Berechnung nach 0,078 Grm. hätte betragen müssen. Es wurde daher die geglühte Substanz näher untersucht, und etwas Eisenoxyd und Thonerde darin gefunden. In Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, wieder gelöst, mit Weinsteinsäure versetzt und, mit Ammoniak übersättigt, gab sie 0,074 Grm. $\dot{M}g_2\dddot{\bar{P}}$, und es zeigte sich in der abfiltrirten Flüssigkeit auch noch ein geringer Gehalt an Magnesia, welcher wahrscheinlich als weinsteinsaures Salz mit gefällt gewesen war. Eine Wiederholung desselben Versuches, wobei jedoch auf dieselbe Menge phorphorsauren Natrons, wie beim ersten Versuche, nur die Hälfte des dort angewandten Eisenoxyds, und statt 10 Grm. Alaun

nur 2 Grm. genommen wurde, gab sogleich einen Niederschlag, welcher geglüht 0,075 Grm. betrug, und sich bei nachheriger Prüfung als reine $\dot{M}g_2\dddot{P}$ erwies.

Bei der Prüfung der gefällten phosphorsauren Magnesia gewährt die mikroskopische Untersuchung immer einen vorläufigen sichern Anhalt, da der Niederschlag, nachdem er einige Zeit gestanden hat, nur die charakteristischen mikroskopischen Krystalle jenes aus entsprechend concentrirter Lösung gefällten Salzes darbietet, wenn er rein ist, im andern Falle aber amorphe oder anders krystallisirte Substanz beigemischt enthält.

LXVII.

Ueber die Isomorphie der Vitriole.

In gleicher Weise wie Rammelsberg (s. dies. Journ. LXII, 70) hat auch Weltzien (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 293) unabhängig von Ersterem eine Reihe Untersuchungen über das Zusammenkrystallisiren isomorpher Salze gemacht, die zu ähnlichen Resultaten führten.

Der Verf. mischte die betreffenden Salze in gleichen Aequivalenten zusammen, unterwarf die Lösung nach einander fractionirten Krystallisationen und untersuchte die gut ausgebildeten Krystalle.

Die Versuche mit *Kupfervitriol* und *Zinkoxyd* lieferten Krystalle, in denen die geringste Menge Zinkoxyd 1,5 p. C. die höchste 2,37 p. C. betrug, während der Gehalt an Kupferoxyd von 30,2—28,32 p. C. schwankte, so lange die Form die des Kupfervitriols war, und wenn die Form die des Zinkvitriols wurde, so schwankte der Zinkoxydgehalt zwischen 18,95 und 23,77 p. C. und der Kupferoxydgehalt zwischen 10,8 und 3,65 p. C.

Das Gemisch von *Kupfer-* und *Eisenvitriol* lieferte zuerst Krystalle von der Form des Eisenvitriols mit 11,91—18,46 p. C. Eisenoxydul und 14,91—8,24 p. C. Kupferoxyd,

demnächst Krystalle von der Form des Kupfervitriols mit durchschnittlich 2,6 p. C. Eisenoxydul und 35,3 p. C. Kupferoxyd.

Kupfer- und Nickelvitriol gemischt, gaben zuerst Krystalle von der Form des Kupfervitriols mit 1,07 — 1,26 p. C. Nickeloxydul und 29,82 — 31,56 p. C. Kupferoxyd, dann Krystalle von der Form des Nickelvitriols mit 8,16—9,19 p. C. Kupferoxyd und 18,46—18,27 p. C. Nickeloxydul.

Nimmt man an, dass in den gemischten Vitriolen die eintretenden schwefelsauren Salze des Nickel-, Zink- und Eisenoxyduls mit 5 At. Krystallwasser in die Verbindung eingehen, wie es die Vorstellung der Isomorphie thut, so sind

in 100 Th. Nickel-Kupfervitriol 4,09 $\dot{Ni}\dddot{S} + 5\dot{H}$ und 95,91 $\dot{Cu}\dddot{S} + 5\dot{H}$ oder 1 Atom $\dot{Ni}$ auf 23 At. $\dot{Cu}$.

„ „ „ Zink-Kupfervitriol 7,19 $\dot{Zn}\dddot{S} + 5\dot{H}$ und 92,81 $\dot{Cu}\dddot{S} + 5\dot{H}$ oder 1 Atom $\dot{Zn}$ auf 13 At. $\dot{Cu}$.

„ „ „ Eisen-Kupfervitriol 10,82 $\dot{Fe}\dddot{S} + 5\dot{H}$ und 89,18 $\dot{Cu}\dddot{S} + 5\dot{H}$ oder 1 Atom $\dot{Fe}$ auf 8 At. $\dot{Cu}$.

Obwohl das schwefelsaure Manganoxydul mit 5 At. Wasser krystallisirt, so geht es doch mit Kupfervitriol gemischt nur in sehr geringer Menge (0,86—2,35 p. C. $\dot{Mn}$) in die Krystalle ein.

Das Bemerkenswerthe bei diesen Untersuchungen wie bei denen Rammelsberg's ist, dass das Eintreten der verschiedenen schwefelsauren Salze in den erwähnten Verbindungen stets in grossen Sprüngen, nicht in allmählichen Uebergängen statt hat, denn in den Krystallen von der Form des Nickel-Zink- und Eisenvitriols steigt der Gehalt

						oder auf 100 Th. $\dot{Cu}$ berechnet
des $\dot{Ni}$	von	1,2	auf	18,27	auf	198
„ $\dot{Zn}$	„	2,3	„	18,9	„	175
„ $\dot{Fe}$	„	2,8	„	11,9	„	80

Es ist daher fraglich, ob Krystalle des Kupfervitriols, die so geringe Mengen Nickel-, Zink- und Eisenvitriol enthalten, wirklich isomorphe Verbindungen einschliessen, oder ob sie sich nicht vielmehr mit einer so starken Verunreinigung unbeschadet ihrer Form ausscheiden konnten, wie wir dies ja bei manchen gut krystallisirten Mineralien auch anzunehmen pflegen. Dafür spricht überdies, dass jene Krystalle des Kupfervitriols durch mehrmaliges Umkrystallisiren von ihrem Gehalt an Nickel- und Zinkvitriol völlig befreit werden können; nicht so scheint es aber beim Gehalt an Eisenvitriol zu sein. Der Kupfer-Nickelvitriol verliert bald seinen Glanz und wird trübe; dies erinnert an das Verhalten des Nickelvitriols.

Betrachtet man mit Lefort die Vitrole des monoklinoëdrischen Systems als Doppelsalze, so wird ihre Formel

$$3 \cdot \left\{ \begin{matrix} \dot{Ni} \\ \dot{Zn} \\ \dot{Fe} \end{matrix} \right\} \dddot{S} + \dot{Cu}\dddot{S} + 28\dot{H},$$

dagegen spricht aber der zwischen 3,6 — 10,8 p. C. schwankende Kupferoxydgehalt des Kupfer-Zinkvitriols und der zwischen 8,2 — 14,9 p. C. schwankende Kupferoxydgehalt des Eisen-Kupfervitriols, der schwerlich aus anhängender Mutterlauge zu erklären ist.

Die Erscheinung, dass die monoklinoëdrisehen Krystalle des Kupfer-Zinkvitriols beim Umkrystallisiren erst Krystalle von der Form des Kupfervitriols mit 1,5 — 2 p. C. Zinkoxyd, dann Krystalle des Kupfer-Zinkvitriols mit 3,6 p. C. Kupferoxyd geben, beweist, dass eine theilweise Zersetzung eintrat und bei der Annahme, es krystallisiren unter Umständen isomorphe Körper neben einander, dass dies dann durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Vitriole bedingt sei.

Mischt man zu Kupfer-Zinkvitriol schwefelsaures Ammoniak, so erhält man schöne schwach bläuliche Krystalle von der Form des schwefelsauren Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, welche 3,33 — 5 p. C. Kupferoxyd enthalten und beim Umkrystallisiren bis auf 0,97 p. C. ihren Gehalt an Kupfer-

oxyd verlieren. Auch dieses Salz also zersetzt sich, wenn man es etwa als Doppelsalz

$$\left.\begin{matrix}\dot{C}u\\ \dot{Z}n_3\end{matrix}\right\} \dddot{S}_4 + 4NH_4\dot{S}\dddot{S} + 24\dot{H}$$

betrachtet, beim Wiederauflösen.

LXVIII.

Ueber das Wismuth.

Von

R. Schneider.

(Poggend. Ann. XCIII, p. 305, 464, 472.)

Zur Vergleichung der Zusammensetzung mit einem früher von ihm untersuchten (s. dies. Journ. LX, 311) Mineral vom sächsischen Erzgebirge, welches der Verfasser Kupferwismuthglanz nennt, hat er das von Klaproth als *Kupferwismutherz* bezeichnete und analysirte Erz von Wittichen im Schwarzwalde von Neuem untersucht. Das fragliche Erz war vom Berliner Mineralienkabinet, bezeichnet als „Kupferwismuthglanz von der Grube Neuglück zu Wittichen in Baden". Es bot in seinem physikalischen und chemischen Verhalten wesentliche Abweichungen von dem sächsischen Erz dar, namentlich hatte es keine krystallinische Structur. Es war derb und fein eingesprengt in Granit und Schwerspath, auf frisch angeschlagenen Flächen dunkel-stahlgrau mit einzelnen helleren glänzenden Punkten durchsprengt. Im Glaskölbchen erhitzt verlor es eine sehr geringe Menge Wasser, bei starkem Erhitzen Schwefel und schweflige Säure unter Decrepitation, im Wasserstoffstrom keine Spur Wasser, selbst als schon Schwefelwasserstoff auftrat. Durch kochende Salpetersäure zersetzte sich das Erz unter Schwefelausscheidung vollständig. Mit concentrirter kochender Salzsäure entwickelte sich Schwefelwasserstoff und es blieb, wenn die Luft abgeschlossen war,

ein metallisch-glänzender Rückstand, Wismuth; andernfalls löste sich bis auf die Gangart Alles auf. Die salzsaure Lösung war farblos und enthielt Kupferchlorür.

Das Resultat der quantitativen Analyse, welche eben so wie die des sächsischen Kupferwismuthglanzes ausgeführt wurde, war in 100 Th.:

S	16,15	15,87	—
Bi	51,83	50,62	52,27
Cu	31,31	33,19	—

Diese Zahlen führen zu der Vermuthung, dass, wie Rammelsberg schon angedeutet hat, in der Verbindung ein niedrigeres Schwefelwismuth $\overset{\prime}{\mathrm{Bi}}$ oder $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Bi}}$ (Bi = 1330) enthalten sei, denn da das Verhalten gegen Salzsäure die Anwesenheit des Halbschwefelkupfers darthut, so reicht der Rest Schwefel nur eben hin, um mit dem vorhandenen Wismuth jene niedrigeren Schwefelungsstufen zu bilden, und das Erz wäre dann aus $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}_2\overset{\prime\prime}{\mathrm{Bi}}$ zusammengesetzt, in 100 Th. berechnet aus:

S	16,06
Bi	52,18
Cu	31,76

Gegen diese Zusammensetzung macht aber der Verf. geltend, dass noch keine wohl charakterisirte Verbindung mit $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Bi}}$ nachgewiesen sei, selbst das Tellurwismuth von San José in Brasilien lasse sich statt $2\mathrm{BiTe} + \mathrm{BiS}_2$ besser als $3\mathrm{BiTe} + \mathrm{BiS}_3$ betrachten. Andererseits beweise das Verhalten des Badener Erzes gegen Salzsäure unter Abschluss der Luft, dass es Wismuth beigemengt enthalte. Directe Versuche wiesen aus, dass diese Beimengung an Wismuth ungefähr 15,95 p. C. betrug, welche in Abzug gebracht von (51,83) der Gesammtmenge des Wismuths, so viel in der Verbindung zurücklässt, dass diese Quantität mit dem nach Berechnung des CuS übrig bleibenden Schwefel BiS_3 bildet. Dann nähert sich die Zusammensetzung des Badener Kupferwismutherzes der von v. Kobell vorgeschlagenen Formel $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}_3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Bi}}$, welche der Verf. für jenes Erz anzunehmen geneigt ist. Im vorliegenden Falle enthielt das Mineral ungefähr

16 p. C. Wismuth beigemengt. Das Schwanken in den Zahlen, welche bis jetzt für die Zusammensetzung des fraglichen Erzes sich ergeben haben und das durch die dem Verf. noch nicht bekannte Analyse von Erz desselben Fundorts durch R. Schenck (s. dies. Journ. LXIII, p. 471) noch eine weitere Bestätigung erhält, sprechen für eine Beimengung wechselnder Mengen metallischen Wismuths. Ob auch vielleicht durch einen solchen von Schenck nicht bemerkten Ueberschuss die von ihm aufgestellte Formel $\overset{\prime}{Cu}_2\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$ veranlasst ist, welche sich in die v. Kobell'sche umändern liesse, lässt sich nicht sagen, da Schenck nichts von dem chemischen Verhalten seines Erzes und nichts von der Methode seiner Analyse erwähnt. Seine corrigirte Analyse weicht übrigens von der Schneider's nicht bedeutend ab.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Wismuths gegen Kupferoxydsalze und Salzsäure, was H. Schneider beobachtete. Es reducirt das Wismuth das Kupferoxyd- zu Kupferoxydulsalz und wahrscheinlich in folgendem Verhältniss: $6CuCl + 2Bi = 3CuCl$ und $BiCl_3$.

Im weitern Verlauf seiner Untersuchungen hat Schn. eine Verbindung von *Chlorwismuth mit Schwefelwismuth* dargestellt, welche sich auf verschiedene Weise bildet und am einfachsten durch Erhitzen von Ammonium-Wismuthchlorid mit Schwefelwismuth erhalten wird. Man schmilzt in einem langhalsigen Kolben die erwähnte Chlorverbindung und fügt in kleinen Antheilen pulverisirtes Schwefelwismuth so lange hinzu, bis der Inhalt des Kolbens dunkelbraun und dickflüssig geworden ist. Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure zieht man aus der erstarrten Masse das überschüssige Chlorwismuth aus und erhält die neue Verbindung als ein Haufwerk metallglänzender bleigrauer Krystalle, die zerrieben ein ziegelrothes Pulver geben, im Kohlensäurestrom erhitzt Chlorwismuth abgeben, in der Luft erhitzt unter theilweiser Verflüchtigung von Chlorwismuth einen gelblichweissen Rückstand hinterlassen, welcher aus basischem Chlorwismuth und basisch-schwefelsaurem Wismuthoxyd besteht. Durch

Wasser werden die Krystalle nicht angegriffen, auch nicht von verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur. Durch concentrirte Salzsäure werden sie unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff durch verdünnte Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel gelöst, durch Kalilösung zersetzen sie sich in Chlorkalium und Wismuthoxysulphuret. Die Zusammensetzung der Krystalle ist $BiCl_3 + 2BiS_3$ und entspricht also dem schwefelbasischen Quecksilberchlorid, welches ebenfalls aus 1 Atom Chlormetall und 2 Atomen Schwefelmetall besteht.

Die Verbindung des Schwefelwismuths mit dem Chlorwismuth lässt sich noch auf folgende Art gewinnen:

1) Ein Gemenge von 8—10 Th. Ammonium-Wismuthchlorid und 1 Th. Schwefel wird in einem Kolben so lange im schwachen Sieden erhalten, bis die Masse dunkelbraun geworden und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Bei dieser Darstellung ist die Ausbeute gering.

2) Man erwärmt Ammonium-Wismuthchlorid bis 250 bis 300° und leitet Schwefelwasserstoff darüber. Der Rückstand wird wie bei den andern Methoden behandelt. Hierbei ist die Ausbeute etwas reichlicher. Die Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$3BiCl_3 \text{ und } 6HS = BiCl_3 + 2BiS_3 \text{ und } 6HCl.$$

LXIX.

Ueber eine Beobachtung Dana's in Betreff des Prosopit.

Von

Th. Scheerer.

(Mitgetheilt aus den Verhandlungen des Bergmännischen Vereins zu Freiberg.)

Durch eine genaue Revision der Krystallform vieler Mineralien ist Dana zu dem Resultate gelangt: dass es

eine beträchtlich grössere Anzahl ähnlich krystallisirender, oder doch auf ähnliche Axen-Verhältnisse zurückführbarer Species giebt, als man bisher annahm. In der so eben erschienenen vierten Auflage seines inhaltreichen *System of Mineralogy* macht uns Dana nähere Mittheilungen über die verschiedenen Gruppen dieser *homöomorphen Mineralien*. Bei derartigen Untersuchungen, welche mancherlei Ueberraschendes herausstellten — wie z. B. dass Euklas und Sphen als homöomorph betrachtet werden können — fand er unter anderem auch, dass der *Prosopit* in seiner Krystallform sehr nahe mit dem *Datolith* übereinstimmt*). Ich hatte früher gezeigt, dass der zu Altenberg im Sächsischen Erzgebirge vorkommende Prosopit (Fluor-Aluminium-Calcium) — dessen grösstentheils zu Kaolin veränderte Krystalle eine Form haben, welche man als identisch mit der des Schwerspaths betrachtete **) — nur eine schwerspath*ähnliche* Krystallgestalt besitzt, da die Nebenaxen beider Mineralien zwar von gleicher Länge, die Hauptaxen derselben aber etwas verschieden sind***). Später hatte ich gefunden, dass die Form des *Herderit* noch näher mit der des Prosopit übereinstimmt, indem hier nicht allein die Nebenaxen, sondern auch die Hauptaxen äusserst nahe coïncidiren †). Die einzige erhebliche Verschiedenheit, welche dabei noch stattfindet, liegt allein in der Flächen-Symmetrie. Beim Herderit (und Schwerspath) ist diese ganz einer Combination holoëdrischer Gestalten des rhombischen Systems entsprechend, während beim Prosopit zwei Hemi-Pyramiden auftreten. Da nun eine solche Hemiëdrie auch am Datolith — welcher, nach neueren Untersuchungen von Brooke und Miller, nicht monoklinoëdrisch, sondern rhombisch krystallisirt ††) — ausgebildet ist, so erreicht die Form-Aehnlichkeit zwischen diesem Mineral und dem Prosopit allerdings einen noch höheren Grad. Wir haben hier

*) Dana's *System of Mineralogy. 4. Edit. p. 502.*
**) Blum, Zweiter Nachtrag zu den Pseudomorphosen. S. 138.
***) Poggend. Ann. Bd. XC, S. 315.
†) Ebendas., Bd. XCII, S. 612.
††) Dana's *Syst. of Min. 4. Edit. p. 335.*

also eine interessante Gruppe von *vier homöomorphen Species*, wie folgende vergleichende Zusammenstellung zeigt:

	Schwerspath.	Herderit.	Prosopit.	Datolith.
∞P	116°22′	115°53′	116°	115°26′
$\breve{P}\infty$	105°24′	115°9′	116½°	115°26′

In dieser Gruppe stimmen die beiden Hauptwinkel von Herderit, Prosopit und Datolith so nahe mit einander überein, dass diese drei Species unbedenklich als homöomorph betrachtet werden können, während der Schwerspath zu denselben in dem Verhältnisse eines *biax-homöomorphen* Minerals*) steht.

Dana**) wirft in seinem Werke die Frage auf: ob es nicht möglich sei, anzunehmen, dass der Prosopit eine aus dem Datolith — durch Einwirkung von Flusssäure — erzeugte Pseudomorphose sei? Dies muss ich, im Hinblick auf die zu Grunde liegenden Thatsachen, verneinen. Selbst wenn man davon absehen wollte, dass die Umstände keinesweges zur Annahme einer solchen *zwiefachen* Pseudomorphose (Prosopit nach Datolith, und Kaolin nach Prosopit) drängen, da wir ja im Herderit ein fast eben so auffallendes — von Dana damals nicht gekanntes — Beispiel einer Form-Verwandtschaft mit Datolith besitzen; und wenn man es unbeachtet lassen könnte, dass es schwer ist, einen chemischen Process ausfindig zu machen, welcher auf Quarzit aufgewachsene Krystalle von Datolith (kiesel- und borsaure Kalkerde) vollständig in Fluor-Aluminium-Calcium umzuwandeln vermag, ohne dabei den Quarzit entsprechend zu verändern: so tragen doch die frisch angetroffenen Prosopitkrystalle, welche vollkommen glasglänzend und durchsichtig sind, kein erkennbares Merkmal eines solchen pseudomorphosirenden Processes an sich. Ausserdem aber ist die Form-Verwandtschaft beider Mineralien, in welcher der einzige Grund zu einer solchen Annahme gesucht werden könnte, durchaus nicht als eine wirkliche Form-*Identität* in Anschlag zu bringen. OP und $-2P\infty$,

*) Der Paramorphismus und seine Bedeutung u. s. w. S. 112.

**) *Syst. of Miner. p. 502.*

welche beim Datolith wohl niemals fehlen, waren an keinem der von mir untersuchten Prosopitkrystalle zu beobachten, während das bei letzteren stets vorhandene ($\infty P \infty$) den Datolithkrystallen völlig fremd ist. In noch höherem Grade als der Altenberger, unterscheidet sich in dieser Hinsicht der *Schlackenwalder Prosopit**) vom Datolith.

Wir sind daher genöthigt, im Prosopit das vierte Glied jener oben gedachten Gruppe homöomorpher Species anzuerkennen. Indem es nun zu vermuthen ist, dass die Ursache der Homöomorphie bei diesen vier Mineralien, trotz ihrer verschiedenen chemischen Bestandtheile, gleichwohl in einer gewissen Harmonie ihrer chemischen Constitution zu suchen sei, gelangen wir zu folgendem Resultate.

Es ist die chemische Zusammensetzung des

Schwerspath $= \dot{B}a\dddot{S}$

Herderit $= \dot{C}a, \dddot{A}l, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{P}}, \not{F}$**)

Prosopit $= Ca\not{F}, Al\not{F}_3, \dot{H}$***)

Datolith $= 3(\dot{C}a\dddot{S}i + \dot{C}a\dddot{B}) + (\dot{H})\dddot{S}i$†)

Sehen wir hierbei einstweilen vom Herderit ab, und bezeichnen wir mit $\dot{R}$ eine Base, welche aus 1 Atom eines einfachen oder zusammengesetzten Radikals und 1 Atom Sauerstoff oder $\not{F}$ besteht; mit $\dddot{A}$ aber eine Säure (elektronegative Substanz), welche 1 Atom oder Doppelatom eines einfachen oder zusammengesetzten Radikals und 3 Atome Sauerstoff oder $\not{F}$ enthält, so können wir die chemische Constitution des Schwerspaths, Prosopit und Datolith durch folgende allgemeine Symbole ausdrücken:

---

*) Poggend. Ann. Bd. XCII, S. 612. Als Dana jene Frage aufwarf, konnte ihm diese von mir erst neuerlich beschriebene Prosopit-Art noch nicht bekannt sein.

**) Nach Plattner's qualitativer Analyse einer kleinen Menge dieses seltenen Minerals. Fluor zeigte sich nur in geringer Quantität vorhanden.

***) $Ca\not{F} + Al\not{F}_3 + x\dot{H}$ oder vielleicht $n(Ca\not{F} + Al\not{F}_3) + (\dot{H})Al\not{F}_3$.

†) Pogg. Ann. Bd. LXVIII, S. 354. Lieb., Pogg. u. Wöhl. Handwrtrb. d. Chemie., Bd. III, S. 179 u. 180, im Artikel: *Formeln, mineralogische.* G. Rose's krystallo-chem. Mineralsystem, S. 42.

Schwerspath	$= \dot{R}\dddot{\bar{A}}$
Prosopit	$= \dot{R}\dddot{\bar{A}}+x\dot{\bar{H}}$
oder vielleicht	$= (\dot{R})\dddot{\bar{A}}$
Datolith	$= (\dot{R})\dddot{\bar{A}}$

Eine so verwandte chemische Constitution lässt die Ursache einer verwandten Krystallform wohl nicht unerklärlich erscheinen.

Da bekanntlich auch

Cölestin	$= \dot{Sr}\dddot{S}$
Anglesit	$= \dot{Pb}\dddot{S}$

homöomorph mit Schwerspath krystallisiren, und da nach Dana*) auch die Krystallformen des Glaserit $= \dot{K}\dddot{S}$, Thenardit $= \dot{Na}\dddot{S}$, Anhydrit $= \dot{Ca}\dddot{S}$ und Leadhillit $= \dot{Pb}\dddot{S}+3\dot{Pb}\ddot{C}$ sich auf eine Weise betrachten lassen, dass ihre Axen-Verhältnisse denen des Schwerspaths ähnlich erscheinen, so stehen vielleicht auch diese Species mehr oder weniger in einer analogen Beziehung zu Prosopit und Datolith, wie der Schwerspath zu diesen letzteren.

Was endlich den Herderit betrifft, so lässt sich dieser, wie es scheint, als ein Prosopit betrachten, in welchem gewissermassen das Fluor durch Phosphorsäure vertreten wird. Auch die Beschaffenheit des Schlackenwalder Prosopit dürfte für eine Isomorphie gewisser phosphorsaurer Salze mit Fluormetallen sprechen, welche ausserdem durch die Zusammensetzung des Apatit Wahrscheinlichkeit gewinnt. Nach den verschiedenen Analysen, welche bisher von letzterem Minerale angestellt wurden, hat es den Anschein, dass zwar einigen Apatiten (nach G. Rose's Analyse) unzweifelhaft die Formel $3\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + Ca\bar{F}$ (oder $Ca\bar{Cl}$) zukommt, die Zusammensetzung anderer aber durch $n\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + Ca\bar{F}$ (oder $Ca\bar{Cl}$) ausgedrückt werden muss, in welchem Ausdrucke n verschiedene andere Werthe als 3 annimmt. Somit müssten $Ca\bar{F}$ und $Ca\bar{Cl}$ dimorph sein und nicht

*) *Syst. of Min. 4. Edit. p. 364—372.*

blos tesseral sondern auch hexagonal krystallisiren können, eine Eigenschaft, welche einer ganzen Reihe von Körpern zuzukommen scheint*).

LXX.
Wiederholte Prüfung amerikanischer Mineralien.

Von

J. Lawr. Smith.

(*Sillim. Amer. Journ.* Vol. XVIII. No. 54. Novbr. 1854, p. 372.)

(Fortsetzung von Bd. LXI, p. 179.)

37. *Boltonit*, identisch mit *Chrysolith.*

Dieses Mineral ist zuerst von C. U. Shepard als neue Species (mit 2,8—2,9 spec. Gew.) beschrieben, darnach von Silliman jr. untersucht, welcher fand: spec. Gew. 3,008, Härte 5—6, Zusammensetzung in 100 Th.:

$\dddot{Si}$	46,062
$\dddot{Al}$	5,667
$\dot{Mg}$	38,149
$\dot{Fe}$	8,632
$\dot{Ca}$	1,516

Boltonit kommt bekanntlich bei Bolton, Massach., in einem weissen Kalkstein unregelmässig verstreut vor. Legt man das Gangstück mit dem Mineral in kalte verdünnte Salzsäure, so löst sich der Kalk leicht auf und es bleibt ein Rückstand von Asbest, Dolomit, etwas Glimmer, Magneteisenstein und einem grünlichen oder gelblichen Mineral. Dieses letztere und der Dolomit lösen sich beim Erwärmen der Säure.

*) Lieb., Pogg. u. Wöhl. Handwrtrb., Bd. VI, Artikel: *Periklas.*

Es ist sehr schwer, das Mineral Boltonit rein zu erhalten und die wenig übereinstimmenden frühern Analysen beweisen, dass die Untersucher kein reines Material angewendet hatten. Um nun den Boltonit so rein als möglich zu erhalten, verfuhr der Verf. auf folgende Art: die so viel als thunlich durch den Hammer von der Gangart befreiten Stücke wurden in verdünnter Salzsäure eine Zeit lang gekocht, ausgewaschen, getrocknet, und nachdem sie bis zu Bruchstücken von $^1/_{20}$ — $^1/_{10}$ Zoll Durchmesser zerkleinert waren, wieder in verdünnter Salzsäure eine Weile erhitzt.

Die kleinen getrockneten Stücken wurden auf Glanzpapier etwas an einander gescheuert, um sie von etwa anhängender Kieselsäure, durch partielle Zersetzung ausgeschieden, zu befreien und dann in einem feinen Gazesieb gebeutelt. Mittelst einer Loupe liessen sich dann aus dem Rückstand die reinen Boltonitstücke auslesen. Drei Antheile derselben, zwei von der grünen (No. I. und II.) und einen von der gelben (No. III.) untersuchte der Verf. mit folgendem Ergebniss:

Härte zwischen 5 und 6; spec. Gew. von No. I. = 3,270, No. II. = 3,208, No. III. = 3,328; die letzte Zahl verdient nach dem Verf. das meiste Vertrauen. Zusammensetzung in 100 Theilen:

	No. I.	Sauerst.	No. II.	Sauerst.	No. III.	Sauerst.
$\dddot{\text{Si}}$	42,56	22,11	41,95	21,77	42,41	22,03
$\dot{\text{Mg}}$	51,77	20,35	51,64	20,30	50,06	19,67
$\dot{\text{Fe}}$	2,35	0,52	3,20	0,71	3,59 (Fe + Al)	0,75
$\dddot{\text{Al}}$	0,10		0,25			
Glühverlust	2,22		1,58	nicht bestimmt		
	99,00		98,62			

Da das Sauerstoffverhältniss der $\dddot{\text{Si}} : \dot{\text{R}}$ nahezu = 1 : 1, so ergiebt sich die Formel $(\dot{\text{Mg}}, \dot{\text{Fe}})_3\dddot{\text{Si}}$, d. i. die des Chrysoliths.

Die gelbe Farbe der einen Varietät schreibt der Verf. der Oxydirung eines kleinen Theils des Eisenoxyduls zu, denn sie geht bis ins Innerste des Minerals und rührt nicht von fremder Beimengung her.

38. *Jodsilber.*

Das untersuchte Specimen hatte Lieut. Gilliss aus Chili mitgebracht und gehörte zu den schönsten dieses Minerals. Es hatte 5,366 spec. Gew. und sonst die allbekannten Eigenschaften des Silberjodids.

Die Analyse lieferte:

Jod	52,934	53,109
Silber	46,521	46,380
Chlor und Kupfer	Spuren	

entsprechend der Formel AgJ, welche in 100 Th. verlangt 53,85 J, 46,15 Ag.

39. *Copiapit.*

Von derselben Quelle wie das vorige entlehnt. Seidenglänzende Fasern von Perlmutterglanz, weiss mit sehr schwachem Stich ins Gelbe. Spec. Gew. = 1,84. Scheint unter dem Mikroskop aus hexagonalen Prismen zu bestehen. In kaltem Wasser schwillt das Mineral zu einem grossen Volumen auf, in kochendem zersetzt es sich unter Abscheidung von Eisenoxyd und Lösung eines schwefelsauren Salzes. Die Analyse lieferte in 100 Th.:

$\dddot{S}$	30,25	30,42
$\dddot{\overline{F}}e$	31,75	30,98
$\dot{H}$	38,20	nicht bestimmt
Unlösliches	0,54	nicht bestimmt
	100,74	

Formel $\dddot{\overline{F}}e\dddot{S}_2 + 11\dot{H}$.

Die Formel stimmt also mit der H. Rose's ($2.\dddot{\overline{F}}e\dddot{S}_2 + 21\dot{H}$) bis auf $^1/_2$ Atom Wasser überein, aber nicht so die Eigenschaften. Denn nach dem Verf. zersetzt kaltes Wasser die Verbindung nicht, nach H. Rose aber wohl.

Der Name Copiapit wird übrigens in den mineralogischen Lehrbüchern gewöhnlich der Verbindung $\dddot{\overline{F}}e_2\dddot{S}_5 + 18\dot{H}$ zugetheilt.

40, *Owenit, identisch mit Thuringit.*

Dieses Mineral ist zuerst als neue Species genau von Genth (dies. Journ. LX, 376) beschrieben. Das spec. Gewicht fand der Verfasser = 3,191. Die Analyse gab in 100 Theilen:

$\dddot{\text{Si}}$	23,58	23,52
$\dddot{\overline{\text{Fe}}}$	14,33	—
$\dddot{\overline{\text{Al}}}$	16,85	16,08
$\dot{\text{Fe}}$	33,20	32,18
$\dot{\text{Mn}}$	0,09	—
$\dot{\text{Mg}}$	1,52	1,68
$\dot{\text{Na}}$	0,46	—
$\dot{\text{H}}$	10,45	10,48
$\dot{\text{K}}$	Spur	

Nach dieser Analyse schien die Identität des Owenit und Thuringit sehr wahrscheinlich, doch giebt von letzterem Rammelsberg gar keinen Thonerdegehalt an. Der Verf. verschaffte sich daher Thuringit vom Originalfundort und fand dessen spec. Gew. = 3,186 und dessen Zusammensetzung in 100 Th.:

$\dddot{\text{Si}}$	22,05
$\dddot{\overline{\text{Fe}}}$	17,66
$\dddot{\overline{\text{Al}}}$	16,40
$\dot{\text{Fe}}$	30,78
$\dot{\text{Mg}}$	0,89
$\dot{\text{K}}$, $\dot{\text{Na}}$	0,14
$\dot{\text{H}}$	11,44
	99,36

Obwohl der Eisenoxydgehalt etwas höher und der Eisenoxydulgehalt etwas niedriger als im Owenit ist, was aus einer Veränderung an der Luft erklärlich ist, so zieht der Verf. doch mit Genth die Formel $2\dot{\text{R}}_3\dddot{\text{Si}}+\dddot{\overline{\text{R}}}_3\dddot{\text{Si}}+6\dot{\text{H}}$, welche am besten mit der oben gegebenen Analyse des Owenit übereinstimmt, vor. Eben so gut stimmte die Zusammensetzung eines *Thuringits von den heissen Quellen in Arkansas*, der ein spec. Gew. = 3,184 hatte und aus:

$\dddot{Si}$	23,70
$\overline{\dddot{Fe}}$	12,13
$\overline{\dddot{Al}}$	16,54
$\dot{Fe}$	33,14
$\dot{Mg}$	1,85
$\dot{Mn}$	1,16
$\dot{K}\dot{Na}$	0,32
$\dot{H}$	10,90
	99,74

bestand. Es ist bemerkenswerth, dass Mineralien von so weit auseinander liegenden Fundorten, wie Thüringen, der Potomac und Arkansas, so übereinstimmende Zusammensetzung zeigen.

41. *Xenotim aus Georgien.*

Als der Verf. vor einigen Jahren den Rückstand der Goldwäschen von Clarksville, Georgia, untersuchte, fand er neben Zirkon, Titaneisen und Cyanit kleine oktaëdrische Krystalle*), die Teschemacher für Zirkon, Prof. Gibbes jedoch für Xenotim erklärte. Die Krystalle waren, so viel sich erkennen liess, rhombische Prismen mit Oktaëdern, hatten 4,5 Härte und 4,54 spec. Gew. Ihre physikalischen Eigenschaften stimmten mit denen des Xenotims und ihre Zusammensetzung war:

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	32,45
$\dot{Y}$	54,13
$\dot{Ce}(\dot{La}\dot{Di})$	11,03
$\overline{\dddot{Fe}}$	2,06
$\dddot{Si}$	0,89
	100,56

Das Mineral wurde mit $\dot{Na}\ddot{C}$ aufgeschlossen und das Ceroxyd sorgfältigst geschieden.

Es ist also in diesem Mineral ein Theil Yttererde durch Ceroxydul ersetzt, die Formel bleibt aber dieselbe

*) Dieselben sind von Dana abgebildet in Sillim. Journ. XVIII, No. 54, p. 420, Fig. 24.

wie die von Berzelius für den Xenotim von Hitterö gefundene $(\dot{Y}, \dot{C}e)_3\dddot{P}$.

42. *Lanthanit.*

Die Beschreibung dieses Minerals von Bethlehem und eine Analyse desselben ist schon früher (dies. Journ. LX, pag. 374) mitgetheilt. Der Verf. hat nachträglich noch eine Analyse gemacht, welche der ersteren ganz gleiche Resultate lieferte, nämlich:

$\dot{L}a$	55,03
$\ddot{C}$	21,95
$\dot{H}$	24,21
	101,19

entsprechend $\dot{L}a\ddot{C} + 3\dot{H}$.

Der Verf. ist überzeugt, dass wenn Lanthanit aus der Bastnäsgrube krystallisirt erhalten werden wird, er nicht die von Hisinger aufgestellte Formel $\dot{L}a_3\ddot{C} + 3\dot{H}$, sondern die obige besitzen wird.

43. *Mangan-Magnesia-Alaun von Utah.*

Diese Verbindung beobachtete vor einigen Jahren Dr. Gale unter den durch Herrn Stansley vom Salzsee in Utah mitgebrachten Mineralien. Sie findet sich an einem Ort, der Alaunpunkt heisst, und wurde vor der Analyse erst umkrystallisirt. Die feinen nadelförmigen Krystalle lösten sich sehr leicht in Wasser und bestanden aus:

$\dddot{A}l$	10,40	10,65
$\dot{M}g$	5,94	5,65
$\dot{M}n$	2,12	2,41
$\dddot{S}$	35,85	35,92
$\dddot{F}e$	0,15	0,09
$\dot{K}$	0,20	0,20
$\dot{H}$	46,00	46,75
	100,66	101,67

Formel: $(\dot{M}g, \dot{M}n)\dddot{S} + \dddot{A}l\dddot{S}_3 + 24\dot{H}$.

Der geringe Ueberschuss von Basen von der Formel $\dot{R}$ rührt augenscheinlich von Verunreinigungen her, die

sich häufig bei den natürlich vorkommenden Alaunerzen vorfinden.

Diesen Alaun hat schon Stromeyer beobachtet; er war aus einer Höhle im südlichen Afrika entnommen.

44. *Apophyllit* vom oberen See.

Von ausgezeichnet blättriger Structur, dem spec. Gew. = 2,37 und folgender Zusammensetzung:

$\dddot{Si}$	52,08
$\dot{Ca}$	25,30
$\dot{K}$	4,93
F	0,96
$\dot{H}$	15,92
	99,19

45. *Schreibersit*, Patera's.

Dieses Mineral findet sich in den amerikanischen Meteoriten mehr als man gewöhnlich voraussetzte. Das spec. Gew. ist = 7,017, die Zusammensetzung:

	1.	2.	3.
Fe	57,22	56,04	56,53
Ni	25,82	26,43	28,02
Co	0,32	0,41	0,28
Cu	Spur		
P	13,92		14,86
$\dddot{Si}$	1,62		
$\dddot{Al}$	1,63		
$\dot{Ca}$	Spur		
$\dot{Cl}$	0,13		
	100,66		99,69

No. 1. und 2. waren mechanisch, No. 3. chemisch vom Magneteisen getrennt. In No. 3. fehlten $\dddot{Si}$, $\dddot{Al}$ und $\dot{Ca}$ ganz, in No. 1. und 2. rührten sie von einer fremden Beimengung her.

Die Formel des Schreibersits ist Ni_2Fe_4P.

46. *Einfach-Schwefeleisen.*

Dasselbe kommt im Meteoreisen von Tenessee vor. Sein spec. Gew. ist = 4,75, die Zusammensetzung folgende:

		Berechnet nach FeS.
Fe	62,38	63,64
S	35,67	36,36
Ni	0,32	
Cu	Spur	
$\dddot{S}i$	0,56	
$\dot{C}a$	0,08	
	98,91	

47. *Cuban.*

Diese Varietät des Kupferkieses ist von Breithaupt zuerst unter den Kupfererzen von Cuba bemerkt. Die von Prof. Booth erhaltenen Exemplare waren dicht und nicht ganz rein, von 4,180 spec. Gew. und folgender Zusammensetzung:

Fe	37,10	—	—
Cu	18,23	19,10	19,00
S	39,57	39,20	39,30
Unlösl. Rückstand	4,23	—	—
	99,13		

Diese Zahlen scheinen für die Formel $CuS + Fe_2S_3$ zu sprechen.

LXXI.
Ueber die chemische Zusammensetzung des Clintonits.

Von

G. J. Brush.

(*Sillim. Am. Jour.* Vol. XVIII, No. 54, p. 407. Novbr. 1854.)

Der Name Clintonit wurde vor ungefähr 25 Jahren durch Fitsch, Mather und Horton einem glimmerigen röthlichbraunen Mineral von Amity in New-York gegeben; früher hiess dies Mineral *Bronzit*. Da aber Clemson es verschieden vom Bronzit fand, nannte er es *Saybertit* und später analysirte es Richardson in Thomson's Laboratorium, wo es als neue Species betrachtet und von Thomson *Holmsit* benannt wurde.

Die chemische Zusammensetzung ist nach Clemson (I.) und Richardson (II.) folgende:

	I.		II.
$\dddot{Si}$	17,0		19,35
$\bar{\dddot{Al}}$	37,6		44,75
$\dot{Fe}$	5,0	$\bar{\dddot{Fe}}$	4,80
$\dot{Mg}$	24,3		9,05
$\dot{Ca}$	10,7		11,45
$\dot{Mn}$	—		1,35
$\bar{\dddot{Zr}}$	—		2,05
$\dot{H}$	3,6		4,55
HF	—		0,90

Diese Abweichungen veranlassten den Verf. zu einer neuen Analyse.

Die untersuchten Exemplare waren röthlichbraun oder kupferroth, von 3,148 spec. Gew. und 5,5 Härte. Vor dem Löthrohr unschmelzbar, verlor das Mineral seine braune Farbe und wurde undurchsichtig, im Kolben erhitzt verlor es etwas Wasser und dies reagirte neutral. Durch Chlorwasserstoff wurde es völlig, ohne zu gelatiniren, zersetzt; es enthielt $\dddot{Si}$, $\bar{\dddot{Al}}$, $\bar{\dddot{Fe}}$, $\bar{\dddot{Zr}}$, $\dot{Mg}$, $\dot{Ca}$, $\dot{K}$ und $\dot{Na}$, kein Mn nach Crum's Probe. Die Zersetzung mittelst Salzsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure bewies, dass das Eisen als $\bar{\dddot{Fe}}$ da war.

Das ausgeschiedene Eisenoxyd gab bei sorgfältiger Prüfung jedesmal Reactionen auf Zirkonerde. Es fand sich unter dem Mikroskop, dass ein dem Zirkon gleichendes braunes Minéral dem Clintonit beigemengt war, daher die Reaction auf Zirkonerde.

Behufs der quantitativen Analyse wurde das Mineral mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, die Alkalien aber wurden nach Smith's Verfahren mittelst kohlensaurem Kalk bestimmt. Zirkonerde und Eisen wurden in weinsaurer Lösung durch Ammoniak geschieden, das Eisen durch Schwefelammonium gefällt und sonst alle Niederschläge auf ihre Reinheit geprüft.

Das Resultat der Analysen war:

	1.	Sauerst.		2.	Sauerst.		3.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	20,24	10,74		20,13	10,69		19,73
$\dddot{\mathrm{Al}}$	39,13	18,29		38,68	18,07		—
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	3,27	0,98	19,47	3,48	1,04	19,29	4,15
$\ddot{\mathrm{Zr}}$	0,75	0,20		0,68	0,18		
$\dot{\mathrm{Ca}}$	13,69	3,89		13,35	3,80		13,43
$\dot{\mathrm{Mg}}$	20,84	8,34	12,55	21,65	8,66	12,78	20,81
$\dot{\mathrm{Na}}$	1,14	0,29		1,14	0,29		—
$\dot{\mathrm{K}}$	0,29	0,03		0,29	0,03		—
$\dot{\mathrm{H}}$	1,04	0,92		1,05	0,93		1,09
	100,39			100,45			

Da namentlich im Wassergehalt sich eine bedeutende Abweichung von Clemson's und Richardson's Analysen fand, so wurde über Schwefelsäure getrocknetes Mineral der Hitze einer kräftigen Gebläselampe ausgesetzt. Der Verlust betrug aber nur wenig über 1 p. C.

Aus den Zahlen der Analysen lässt sich nicht wohl eine befriedigende Formel ableiten, denn das Verhältniss des Sauerstoffs von

	$\dddot{\mathrm{Si}}$:	$\dddot{\mathrm{R}}$:	$\dot{\mathrm{R}}$
ist in No. 1.	10,74	19,47	12,55
No. 2.	10,69	19,29	12,78

$$\dddot{\mathrm{Si}} \quad \dddot{\mathrm{R}} \quad \dot{\mathrm{R}}$$

$$\text{d. i. nahe} = 3\tfrac{1}{3} : 6 : 4$$

Berechnet man aus Clemson's Analyse das $\dot{\mathrm{Fe}}$ auf $\dddot{\mathrm{Fe}}$, so erhält man 4,5 $\dddot{\mathrm{Fe}}$ und dann ist das Verhältniss von

$$\dddot{\mathrm{Si}} : \dddot{\mathrm{R}} : \dot{\mathrm{R}}$$

$$9{,}02 \quad 18{,}92 \quad 13{,}76$$

d. i. wahrscheinlich 3 : 6 : 4, und die Formel wird:

$$\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{R}}_3\dddot{\mathrm{Al}}_2.$$

Die europäischen Species Xanthophyllit und Disterrit stehen in naher Beziehung zum Clintonit und sind in den physikalischen Eigenschaften, ausgenommen die Farbe, identisch mit ihm. Aber sie unterscheiden sich von ihm durch den grösseren Gehalt an Wasser. Darf man dieses mit Scheerer als die Magnesia ersetzend betrachten, so

wird das Sauerstoffverhältniss in $\dddot{\bar{R}} : \dot{R} = 6 : 4$, aber das Sauerstoff-Verhältniss von $\dddot{Si}$ simmt nicht mit dem Kieselerdegehalt der Analysen (von Meitzendorff und von v. Kobell). Nimmt man dieselbe Ersetzung im Disterrit und das Eisen als $\dot{Fe}$ vorhanden an, so wird das Sauerstoff-Verhältniss

$$\begin{array}{ccc} \dddot{Si} & : \dddot{\bar{R}} : & \dot{R} \\ 16{,}61 & 20{,}20 & 13{,}20 = 3 : 6 : 4. \end{array}$$

und dann kann man alle drei Species unter die gemeinsame Formel $\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}_3\dddot{\bar{Al}}_2$ bringen.

Anmerkung von J. D. Dana. Es ist bemerkenswerth, dass der Sauerstoffgehalt von $\dot{R}$ und $\dddot{\bar{R}}$ zusammen und der der Kieselsäure (das Wasser ausser Acht gelassen) im Clintonit eben so gross ist, wie im Disterrit, denn

	$\dot{R}+\dddot{\bar{R}}$	$\dddot{Si}$	
im Clintonit ist nach Analyse 1. =	32,02	10,74	= 3 : 1,06
„ „ 2. =	32,07	10,69	= 3 : 1
im Disterrit	32,50	10,61	= 3 : 0,98

Dieses scheint demnach das fundamentale Verhältniss in der Species. Im Disterrit ist hierbei das Eisen als Oxyd angenommen, wie auch im Clintonit. Dann steht der Sauerstoff von $\dot{R} : \dddot{\bar{R}}$ im Verhältniss von 11,24 : 21,26. Die Formel $(\dot{R}_3, \dddot{\bar{R}})\dddot{Si}\frac{1}{3}$ drückt das Verhältniss 3 : 1 aus. Im Clintonit verhält sich $\dot{R}_3 : \dddot{\bar{R}} = 2 : 3$, im Disterrit = 1 : 2. Soll das Verhältniss 2 : 3 im Clintonit ausgedrückt werden, so wird die Formel $(\frac{2}{5}\dot{R}_3 + \frac{3}{5}\dddot{\bar{R}})\dddot{Si}\frac{1}{3}$.

Betrachtet man in Brush's Analyse ein Drittel des $\dddot{\bar{R}}$ als die $\dddot{Si}$ ersetzend, so wird das Sauerstoff-Verhältniss von $\dot{R} : \dddot{\bar{R}}(\dddot{Si}) = 12{,}78 : 12{,}86 : 17{,}12$ oder von den Basen zu dem Rest $25{,}64 : 17{,}12 = 3 : 2$, und man erhält die Formel $(\frac{1}{2}\dot{R}_3 + \frac{1}{2}\dddot{\bar{R}})(\dddot{Si}, \dddot{\bar{Al}})\frac{2}{3}$.

LXXII.
Mineralogische Beiträge.

Von

F. A. Genth.

(*Sillim. Amer. Journ.* V. XVIII, 1854. Novbr. No. 54, p. 410.)

1. *Pyrophyllit.*

Dieses Mineral findet sich nach C. U. Shepard in Crowder's Berg, Nord-Carolina, genauer Cotton-Stone Berg in der Grafschaft Mecklenburg. Die nachstehenden Mittheilungen beziehen sich auf dasselbe Mineral von dem Fundort Chesterfield District, Süd-Carol.

Vor dem Löthrohr bläht er sich zu einer fächerförmigen matten weissen Masse auf und schmilzt nur sehr schwer zu einer blasigen Schlacke. Glanz der Varietät von N.-Carol. perlmutterartig, der von Süd-Carolina fettig.

Zusammensetzung:

$\dddot{Si}$	64,82	66,01
$\dddot{Al}$	28,48	28,52
$\dddot{Fe}$	0,96	0,87
$\dot{Mg}$	0,33	0,18
$\dot{Ca}$	0,55	0,23
$\dot{H}$	5,25	5,22
	100,39	101,03

2. *Chrysotil.*

Dies schöne fasrige gelblich-weisse, seidenglänzende Mineral, welches in kleinen Adern im Serpentin von Abbottsville, N.-J., vorkommt, wird nach E. L. Reakirt vor dem Löthrohr weiss, brüchig und schmilzt schwer zu einer weissen Schlacke. Mit Kobaltsolution färbt es sich fleischroth. Es besteht aus:

$\dddot{Si}$	42,52	42,72
$\dddot{Al}$	—	0,38
$\dddot{Fe}$	—	0,30
$\dot{Mg}$	42,35	42,99
$\dot{H}$	14,31	14,18

3. *Skolezit.*

Dieses Mineral stammt aus Ostindien, besteht aus kugeligen Massen von 5—6 Zoll Durchmesser, hat strahliges Gefüge von Glas-, hie und da Perlmutter-Glanz, schmilzt unter Aufblähen zu einem blasigen Glas und besteht nach W. J. Taylor aus:

$\dddot{Si}$	46,87
$\dddot{\overline{Al}}$	25,32
$\dot{Ca}$	13,80
$\dot{Na}$	0,45
$\dot{K}$	0,13
$\dot{H}$	13,46

4. *Owenit*, identisch mit *Thuringit.*

Nachdem der Vf. durch J. A. Clay mit ganz frischem Thuringit von Schmiedeberg bei Saalfeld versehen war, konnte er die Vergleichung desselben mit seinem Owenit (s. dies. Journ. LX, 376) vornehmen und die Analysen des Herrn Peter Keyser, welche nachstehend angeführt sind, führten zu demselben Resultat, wie die von Smith (s. dies. Journ. LXIII, 458), dass der Thuringit mit Owenit identisch sei. Trotz der nahen Beziehung wegen übereinstimmender Eigenschaften hatte der Verf. doch an der Identität gezweifelt, da Rammelsberg's Analysen einen Defect von 16 p. C. Thonerde hätten haben müssen. Aber es bestätigt sich, dass Thuringit Thonerde enthält. Der von Schmiedeberg bestand aus:

	1.	2.	3.	4.
$\dddot{Si}$	24,36	23,09	23,19	
$\dddot{\overline{Al}}$	15,69	15,86	15,34	
$\dddot{\overline{Fe}}$	13,03	14,31	14,03	
$\dot{Fe}$	—	—	—	34,20
$\dot{Mg}$	1,26	1,29	1,87	
$\dot{Na}$, $\dot{K}$	Spuren			
$\dot{H}$	—	—	—	10,57

LXXIII.
Zusammensetzung einiger Gneisse.

Mit Rücksicht auf das von Bunsen für die Zusammensetzung der isländischen und kaukasischen vulkanischen Gesteine aufgestellte Gesetz haben F. Schönfeld und H. E. Roscoe (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 302) einige Gesteine untersucht und dabei folgende Zusammensetzung erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	69,45	67,32	71,41	74,51	76,55
$\dddot{\mathrm{Al}}$	14,24	16,08	14,45	13,05	12,86
$\dot{\mathrm{Fe}}$	6,54	4,52	2,58	3,85	0,85
$\dot{\mathrm{Ca}}$	2,66	3,87	2,49	3,26	2,47
$\dot{\mathrm{Mg}}$	1,35	1,54	1,11	0,48	0,12
$\dot{\mathrm{K}}$	2,52	5,08	2,77	2,31	5,29
$\dot{\mathrm{Na}}$	4,02	2,98	3,05	3,64	3,03
$\dot{\mathrm{H}}$	0,52	0,43	1,25		

I. Glimmerschiefer vom rechten Ufer der Esack unterhalb Brixen. Bestand aus vorherrschendem Glimmer mit Quarz und Feldspath. Grau, körnig schuppig, ganz von Granat durchschwärmt. Spec. Gew. = 3,1410.

II. Körnig streifiger Gneiss von Cachoëira da Campo in Brasilien. Enthält deutlich Orthoklas, Quarz und Glimmer; wo das Gestein gelblichgrau, fehlt Glimmer fast ganz, anderswo herrscht er vor. Spec. Gew. 2,6128.

III. Von der Nordseite des Mt. Blanc, ungefähr 15200 Fuss über dem Meere. Protogyn. Spec. Gew. 2,7088.

IV. Grobfasriger Gneiss von Norberg in Schweden. Besteht aus fleischrothem Orthoklas und etwas graulichweissem Oligoklas neben Quarz und grauschwarzen perlmutterglänzenden Glimmerblättchen, die in paralleler Richtung zusammengehäuft sind. Spec. Gew. 2,6374.

V. Gestein vom vorigen Fundort, bildet den Uebergang von Gneiss in Granit und ist ein feinkörniges Gemenge von Orthoklas mit Quarz, schwache Spuren von

Schwefelkies und Molybdänglanz enthaltend. Specifisches Gewicht 2,0201.

Berechnet man auf Grund obiger Analysen mittelst der von Bunsen aufgestellten Formel $\alpha = \frac{s - S}{S - 6}$ (Pogg. Ann. LXXXIII, 197) die Zusammensetzung jener Gesteine, so erhält man folgende Resultate unter Weglassung des Wassers für

	I.	II.	III.	IV.	V.
	$\alpha = 0,4473$	$\alpha = 0,5989$	$\alpha = 0,2942$	$\alpha = 0,2324$	normal-trachytisch.
$\dddot{Si}$	67,96	66,10	70,27	72,17	76,67
$\dddot{Al}$ / $\dot{Fe}$	19,15	20,20	17,85	17,01	14,23
$\dot{Ca}$	4,67	5,35	3,80	3,40	1,44
$\dot{Mg}$	2,32	2,75	1,78	1,03	0,28
$\dot{K}$	2,41	2,25	2,63	2,62	3,20
$\dot{Na}$	3,49	3,35	3,67	3,77	4,18

Darnach scheint das Mischungsgesetz der plutonischen Gesteine ein allgemeines zu sein, und wenn dem so ist, dann lassen sich die sogenannten metamorphischen Gesteinsbildungen an ihrer chemischen Zusammensetzung erkennen und würden leicht von den ursprünglichen Bildungen dieser Art auf chemischem Wege unterschieden werden können.

LXXIV.

Analysen badischer Mineralien.

1. *Brevicit* (Mesol) von Oberschaffhausen am Kaiserstuhl, auf Klingstein aufsitzend, hatte ein spec. Gew. von 2,246 und Härte = 6. Es gelatinirt mit Salzsäure und besteht nach E. Tobler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, pag. 229) in 100 Th. aus:

			Sauerstoff.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	43,085		22,83
$\dddot{\mathrm{Al}}$	29,214		13,64
$\dot{\mathrm{Na}}$	12,551	3,24	
$\dot{\mathrm{K}}$	0,714	0,12	4,41
$\dot{\mathrm{Ca}}$	3,152	0,90	
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,398	0,25	
$\dot{\mathrm{H}}$	11,000		9,77
	100,114		

Diese Zahlen entsprechen nahezu der Formel $\dot{\mathrm{R}}_3\dddot{\mathrm{Si}}_2 + 3\dddot{\mathrm{Al}}\dddot{\mathrm{Si}} + 6\dot{\mathrm{H}}$, welche Berzelius für den Brevicit von Brevig aufgestellt und die auch für den Harringtonit Geltung haben soll. Wenn man statt 6 Atome Wasser 8 Atome setzt, so bekommt man die Formel für die Gattung Mesole.

Das oben analysirte Mineral ist sonst unter dem Namen Natrolith bekannt, indessen seine Form und Zusammensetzung stimmt mit letzterem weniger überein als mit dem Brevicit.

2. *Augit* von Sasbach. Dunkelbraune Krystalle, zum Theil (22 p. C.) in Schwefelsäure löslich. Die Analyse ergab durch Aufschliessen mit (a) kohlensaurem Natron, (b) mit Flusssäure folgende Zusammensetzung:

	(a)	(b)		Sauerst.	Verhältniss.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	44,40	—		23,52	21
$\dddot{\mathrm{Al}}$	7,83	—		3,65	3
$\dot{\mathrm{Ca}}$	22,60	—		6,46	6
$\dot{\mathrm{Mg}}$	10,15	—	3,92		
$\dot{\mathrm{Na}}$	2,13	2,132	0,55	4,58	4
$\dot{\mathrm{K}}$	0,65	0,647	0,11		
$\dot{\mathrm{Fe}}$	11,81	—	2,62	2,64	2
$\dot{\mathrm{Mn}}$	0,11	—	0,02		
$\dot{\mathrm{H}}$	1,03	—		0,91	1

Betrachtet man hier die Thonerde als einen Theil Kieselsäure ersetzend, so führt obige Analyse zu der Formel $\dot{\mathrm{R}}_3\dddot{\mathrm{Si}}_2$. Der Verf. stellt nach den Sauerstoff-Verhältnissen die Formel auf:

$$3\dot{Ca}_2\dddot{Si} + 2 \left.\begin{matrix}\dot{K}\\ \dot{Mg}\\ \dot{Na}\end{matrix}\right\}_2 \dddot{Si} + \left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dot{Mn}\end{matrix}\right\}_2 \dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si} + \dot{H},$$

welche mit Vernachlässigung des Wassers wohl einfacher so lauten könnte:

$$4 . \left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{K}\\ \dot{Na}\end{matrix}\right\}_3 \dddot{Si}_2 + 8 . \left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\ \dot{Fe}\\ \dot{Mn}\end{matrix}\right\}_3 \left\{\begin{matrix}\dddot{Si}\\ \dddot{Al}\end{matrix}\right\}_2$$

3. *Kupferwismuth* von Wittichen ist von R. Schenck (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 232) analysirt. Die Scheidung des Kupferoxyds vom Wismuthoxyd geschah durch kohlensaures Ammoniak zu wiederholten Malen.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

Cu	31,14
Bi	48,13
S	17,79
Fe	2,54

Das Eisen als Beimengung in der Gestalt von Kupferkies angenommen und mit den entsprechenden Mengen Kupfer und Schwefel (nach der Formel $\acute{\bar{Cu}}\overset{'''}{Fe}$) eliminirt, ergiebt sich in 100 Theilen:

		Berechnet.
Cu	30,85	30,58
Bi	52,51	50,14
S	16,64	19,28

und dies entspricht nahezu der Formel $\acute{\bar{Cu}}_2\overset{'''}{\bar{Bi}}$, welche noch einmal so viel $\acute{\bar{Cu}}$ enthält, als der von Schneider analysirte Kupferwismuthglanz (s. dies. Journ. LX, 311).

Die frühern Analysen von Klaproth und Berzelius's corrigirte Formel stimmen mit der obigen gar nicht überein.

Da das Wismuthoxyd sich schwer von Kupferoxyd trennen lässt, so versuchte der Vf. beide gemeinschaftlich durch Wasserstoff zu reduciren und aus dem Sauerstoffverlust die Menge jedes Oxyds zu berechnen. Indessen glückte der Versuch gar nicht, selbst als die Oxyde mit

viel Sand gemengt und reducirt wurden, weil das Wismuth im Schmelzen von der unzersetzten Masse stets etwas einhüllte und so der völligen Reduction entzog.

LXXV.

Ueber Zusammensetzung des Helvins.

Von diesem seltenen Mineral erhielt C. Rammelsberg (Pogg. Ann. XCIII, 453) ein wenig durch Dr. Krantz mit der Angabe, dass es aus den Zirkonsyeniten des südlichen Norwegens stamme. Das spec. Gew. war = **3,165**, die Krystalle hatten eine gelbe Farbe.

Die Analyse wurde folgendermaassen ausgeführt: das feine Pulver wurde mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, die dunkelgrüne Masse mit Wasser und Alkohol aufgeweicht, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und scharf eingetrocknet. Nachdem die Kieselsäure wie gewöhnlich entfernt war, wurde die Lösung mit Chlorbaryum gefällt und das Filtrat vom $\dot{Ba}\dddot{S}$ mit Ammoniak übersättigt, nachdem zuvor der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure weggenommen war.

Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Citronensäure und Ammoniak versetzt und Eisen und Mangan durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ausgefällt, wobei jedoch ein Antheil Mangan gelöst blieb. Das Filtrat, eingedampft und geglüht, hinterliess einen braunen Rückstand, der mit Schwefelsäure gelöst und mit Kali gekocht wurde; das dabei ausgeschiedene $\dot{Mn}\dddot{\overline{Mn}}$ war rein. Das alkalische Filtrat neutralisirte man mit Salzsäure und fällte daraus durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak die Beryllerde, die durch Kochen mit Salmiaklösung auf Thonerde geprüft nichts von letzterer zu erkennen gab. Das Mineral enthielt neben Magnesia noch Kalkerde. Die Resultate der Analyse gaben folgende Zusammensetzung in **100** Th.:

Schwefel	5,71
Kieselsäure	33,13
Beryllerde	11,46
Manganoxydul	49,12
Eisenoxydul	4,00
	103,42

Nimmt man an, dass der Schwefel mit Mangan verbunden sei, so stellt sich die Rechnung, indem 2,85 Th. Sauerstoff vom $\dot{\mathrm{Mn}}$ abzuziehen sind, folgendermaassen:

		Sauerstoff.	
Schwefel	5,71		
Mangan	9,77		
Kieselsäure	33,13	17,21	
Beryllerde	11,46	7,25	
Manganoxydul	36,50	8,21	9,1
Eisenoxydul	4,00	0,89	

$$\text{Formel: } \mathrm{MnS} + \left(\begin{matrix}\dot{\mathrm{Mn}}_3\\ \dot{\mathrm{Fe}}_3\end{matrix}\;\dddot{\mathrm{Si}} + \dddot{\mathrm{Be}}\dddot{\mathrm{Si}}\right)$$

LXXVI.

Ueber die sogenannten Silico-Titanate und -Tantalate, so wie über die Turmaline

bemerkt Dana (Sillim. Journ. Vol. XVIII, Septbr. 1854, No. 53, p. 253) Folgendes:

Es wurde früher gezeigt, dass der *Sphen* ein wirkliches Silicat von der Formel $\dddot{\mathrm{R}}_3\dddot{\mathrm{Si}}_2$, oder was dasselbe ist $\dddot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{Si}}_{\frac{2}{3}}$ sei, in welchem $\dddot{\mathrm{R}}$ oder $\mathrm{R_2O_3} = \ddot{\mathrm{Ti}} + \dot{\mathrm{Ca}}$. Er ist folglich *trimorph mit Andalusit und Cyanit.*

Nach demselben Princip ertheilt der Verf. dem *Keilhauit* die Formel $(\dot{\mathrm{R}}_3, \dddot{\mathrm{R}})\dddot{\mathrm{Si}}_{\frac{2}{3}}$ und dem *Wöhlerit* $(\dot{\mathrm{R}}_3, \ddot{\mathrm{Zr}}, \dddot{\mathrm{Ni}})\dddot{\mathrm{Si}}$, genauer $(\frac{6}{10}\dot{\mathrm{R}}_3 + \frac{3}{10}\ddot{\mathrm{Zr}} + \frac{1}{10}\dddot{\mathrm{Ni}})\dddot{\mathrm{Si}}$ oder $6.\dot{\mathrm{R}}_3\dddot{\mathrm{Si}} + 3.\ddot{\mathrm{Zr}}\dddot{\mathrm{Si}} + \dddot{\mathrm{Ni}}\dddot{\mathrm{Si}}$ $= (\dot{\mathrm{R}}_3, \dddot{\mathrm{R}}, \ddot{\mathrm{R}})\dddot{\mathrm{Si}}$.

Der *Tscheffkinit* scheint nach H. Rose's Analysen dieselbe Zusammensetzung wie der Keilhauit $(\dot{\mathrm{R}}_3, \dddot{\mathrm{R}})\dddot{\mathrm{Si}}_{\frac{2}{3}}$ zu haben.

Betrachtet man im *Schorlamit*, für welchen Whitney die Formel $\dot{Ca}_3\dddot{Si} + \dddot{Fe}\dddot{Si} + \dot{Ca}\ddot{Ti}_2$ giebt, die Titansäure als Basis, so ergiebt sich ein Sauerstoff-Verhältniss der Basen zur Kieselsäure $= 6 : 11$, oder da die Kieselsäure ein wenig zu hoch ausgefallen sein mag $= 5\frac{1}{2} : 11 = 1 : 2$, und daraus ergiebt sich die Formel $2\dot{R}_3\dddot{Si}\frac{1}{2} + \dddot{R}\dddot{Si}\frac{1}{2}$ oder $(\frac{2}{5}\dot{R}_3 + \frac{3}{5}\dddot{R})\dddot{Si}\frac{1}{2} = (\dot{R}_3, \dddot{R})\dddot{Si}\frac{1}{2}$, (ähnlich dem Staurolith) enthaltend 23,3 $\dddot{Si}$, 22,9 $\ddot{Ti}$, 22,4 $\dddot{Fe}$, 31,4 $\dot{Ca}$.

Mosandrit giebt auf ähnliche Weise ein Sauerstoffverhältniss der Basen zur Kieselsäure $= 1 : 1$ oder von $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si} = 1 : 2 : 3$, entsprechend der Formel $\dot{R}_3\dddot{Si} + 2\dddot{R}\dddot{Si} + 4\frac{1}{2}\dot{H}$ oder $(\frac{1}{3}\dot{R}_3 + \frac{2}{3}\dddot{R})\dddot{Si} + 1\frac{1}{2}\dot{H} = (\dot{R}, \dddot{R})\dddot{Si} + Aq$, welche mit Weglassung des Wassers die des Epidot ist. Die Krystallform des Mosandrit ist noch nicht genau sicher bekannt.

Nach dem Verf. ist die allgemeine Formel der *Turmaline*

$$(\dot{R}_3, \dddot{R}, \dddot{B})\dddot{Si}\tfrac{3}{4}$$

d. h. das Sauerstoffverhältniss der Kieselsäure zu allen andern Basen $= 3 : 4$, was Rammelsberg als einzig constantes nachgewiesen hat.

Das Sauerstoffverhältniss zwischen $\dot{R}$, $\dddot{R}$ und $\dddot{B}$ schwankt in Rammelsberg's Analysen sehr:

Gruppe I. giebt das Verhältniss	4 : 12 : 4	
„ II. „ „ „	4 : 15 : 5	
„ III. „ „ „	4 : 21 : 6	
	4 : 24 : 7	etc.
„ IV. „ „ „	4 : 36 : 11	
	4 : 40 : 12	etc.
„ V. „ „ „	4 : 48 : 13	
	4 : 56 : 12	etc.

Für Gruppe I. ist demnach die Formel insbesondere:

$$\dot{R}_3\dddot{Si}\tfrac{3}{4} + 14\dddot{R}\dddot{Si}\tfrac{3}{4} + 3\dddot{B}\dddot{Si}\tfrac{3}{4} = (\tfrac{1}{18}\dot{R}_3 + \tfrac{14}{18}\dddot{R} + \tfrac{3}{18}\dddot{B})\dddot{Si}\tfrac{3}{4}$$

und diese scheint die äusserste Variation in der Species Turmaline darzubieten (die Varietät No. 30. von Rozena ausgenommen).

Axinit hat auf gleiche Weise die allgemeine Formel $(\dot{R}_3, \dddot{\text{R}}, \dddot{B})\dddot{Si}$ und die speciellere

$$\dot{R}_3\dddot{Si} + 2\dddot{\text{R}}\dddot{Si} + \tfrac{1}{2}\dddot{B}\dddot{Si}.$$

LXXVII.

Notizen.

1) *Photographie auf Kupfer.*

Legt man nach G. Carlemann (*Oefversigt af Akadem. Förhandlingar* 1854, No. 3, p. 70) eine gut polirte Kupferplatte über ein Gefäss, aus welchem sich langsam Chlor entwickelt (am bequemsten über Chlorwasser), so verändert die Platte nach kurzer Zeit ihre Farbe. Sie wird erst gelb, dann blau, hierauf roth und geht endlich durch Gelb wieder in Blau über. In diesem Zustand ist die Platte empfindlich gegen das Licht und wird an den dem Sonnenlichte ausgesetzten Theilen in wenigen Sekunden merkbar geschwärzt; daher kann man von undurchsichtigen Gegenständen, die man auf sie legt, ein negatives Bild erhalten.

Soll der Ueberzug auf der Platte dick sein, so dass er der Abreibung widersteht, so ist es am besten, die Platte einige Sekunden mit einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür zu behandeln, letztere dann abzugiessen und die Platte nach dem Abspülen mit Wasser zu trocknen; sie muss licht braunrothe Farbe ohne Stich ins Schwarze haben.

Die Chlorverbindung, welche sich nach der eben angeführten Behandlung auf der Kupferplatte als Ueberzug bildet, ist nichts als Kupferchlorür, und dass dieses im Sonnenlichte sich schwärzt, beruht nicht auf einer chemischen Verbindung oder Zersetzung, wie beim Chlorsilber, sondern lediglich auf einer Molekularveränderung des Salzes.

Als das weisse Kupferchlorür unter Wasser im Dunkeln aufbewahrt wurde, blieb es weiss, wurde aber dasselbe

unter Wasser dem Lichte ausgesetzt, so schwärzte es sich rasch und blieb, nachher ins Dunkle gebracht, längere Zeit schwarz.

Bewahrt man die Bilder im Dunkeln auf, so halten sie sich Monate, bisweilen selbst ein Jahr lang, unverändert, endlich aber bleicht die schwarze Farbe aus und die Platte wird wie sie vorher war.

Wenn die Platte, sobald auf ihr ein Bild erzeugt ist, mit einem durchsichtigen Aetzgrund überzogen wird, so ist dem Kupferstecher Zeit und Mühe erspart, denn die so zu Stande gekommene Kalkirung ist schnell und treu vollführt.

Eine amalgamirte Kupferplatte, dem Chlorgas ausgesetzt, schwärzt sich zwar auch am Sonnenlicht und giebt recht deutliche Bilder, aber die Schwärzung war nicht so intensiv wie die des Kupfers.

Zinn, Eisen, Zink und ähnliche Metalle, auf gleiche Weise behandelt, wurden nicht vom Licht angegriffen.

---

2) *Ueber die durch die chemische Wirkung des Lichts hervorgebrachten farbigen Bilder*

hat E. Becquerel (*Compt. rend. XXXIX*, p. 63) neue Untersuchungen veröffentlicht.

Die Substanz, welche die Eigenschaft besitzt, eine den auf sie fallenden Lichtstrahlen entsprechende Farbe anzunehmen, ist früheren Untersuchungen*) zufolge ein Chlorür des Silbers, welches das violette genannt werden kann; es enthält weniger Chlor als das weisse und ist im Allgemeinen mit letzterem gemischt.

Es war von Wichtigkeit, auf's Neue die verschiedenen Umstände zu prüfen, welche die Bildung dieser gegen das Licht empfindlichen Substanz begleiten, und die Modificationen zu untersuchen, welche dieselbe durch Wärme und Licht erleidet, bevor sie durch Lichtstrahlen gefärbt ist.

*) Dies. Journ. XLIV, 358. (*Ann. d. Chem. et de Phys. XXII, 451.*)

Um Platten mit der Chlorürschicht zu überziehen, bringt man sie am besten in verdünnte Salzsäure und verbindet sie mit dem positiven Pol der Kette. Die Rückseite der Platte schützt man durch einen Firniss gegen die Einwirkung des Stroms. In die Kette ist ein Voltameter einzuschalten, damit aus der Menge des in demselben entwickelten Wasserstoffs die Menge des mit dem Silber verbundenen Chlors erkannt wird. Die Menge des Chlors darf zwischen 4 und 7 Cubikcentimeter (bei gewöhnlichem Druck) auf 1 Quadratdecimeter der Silberfläche betragen. Je dünner innerhalb dieser Grenzen die Schicht ist, um so empfindlicher (*impressionable*) ist sie, um so weniger schön werden aber die erhaltenen Nüancen.

Lässt man auf eine mit einer solchen Schicht überzogene Platte ein Spektrum fallen, so entsteht sogleich ein Bild, das in den hellsten Partien, dem Gelb und Orange beginnt, sich bis zum Roth und Violett erstreckt und alle Nüancen des Spektrums zeigt. Die Tinten sind jedoch, wenngleich sehr lebhaft ziemlich dunkel, und auf der Seite des Roth zwischen den Linien B und A über A hinaus geht das Bild schnell in violett und dunkel über. Geschah die Zurichtung der Platte nach der angegebenen Vorschrift, so sieht man kein Bild ausser dem Violett, und ungeachtet der schwarzen Färbung bei dem Roth erstreckt sich das Bild nicht weit über die Grenzen A und H, und hat dieselbe Ausdehnung als das sichtbare Spektrum.

Gemischte Lichtstrahlen erzeugen auf der empfindlichen Oberfläche wie die Strahlen des Spektrums ein Bild von derselben Nüance, als sie besitzen.

Wenn man jedoch dieselbe Substanz, bevor sie der Einwirkung der Lichtstrahlen unterworfen wird, den Einflüssen der Wärme oder des Lichts aussetzt, so erhält man sehr bemerkenswerthe Resultate.

In der Wärme wird das violette Silberchlorür wesentlich verändert. Zwischen 100 und 150° verändert die Platte die Farbe, ohne eine Spur Chlor zu verlieren und die Lichtstrahlen wirken dann in anderer Weise auf dieselbe. Diffuses Licht oder directes Sonnenlicht verändert die Farbe in Weiss anstatt in Grau und die Tinten sind hell, während

sie vorher dunkel waren. Dasselbe tritt in noch besserer Weise ein, wenn man die Temperatur mehrere Tage zwischen 30 und 35° erhält. Die gelben und grünen Tinten, welche bei Einwirkung des Spektrums auf stark erhitzte Platten nicht gut hervortreten, erscheinen unter diesen Umständen; ausserdem erscheint das Bild schneller. Man kann daher die so präparirten Platten zur Erzeugung der Bilder in der *Camera obscura* anwenden.

Einem chemischen Process ist die durch so geringe, aber mehrere Tage dauernde Temperaturerhöhung hervorgerufene Erscheinung nicht zuzuschreiben; wahrscheinlich erleidet die empfindliche Substanz eine physikalische Veränderung, indem ein ähnlicher Vorgang stattfindet, wie bei der Bildung des rothen Phosphors.

Die Wirkung der am wenigsten brechbaren Strahlen ist derjenigen ähnlich, welche eine fortgesetzte Temperaturerhöhung der Platten herbeiführt, und es scheinen demnach in beiden Fällen Molekularwirkungen derselben Art einzutreten. Das Spektrum wirkt in folgender Weise auf das durch die äussersten rothen Strahlen veränderte Silberchlorür.

Die Einwirkung beginnt wie vorher in dem Orange, dem Gelb und dem Grün und erstreckt sich allmählich nach dem Violett und dem Roth. Alle den Farben des Spektrums entsprechenden Tinten sind hell, wie wenn die Platte erhitzt worden wäre, doch ist das prismatische Bild schöner und selbst das Grün, Gelb und Orange haben lebhaftere Nüancen. Zu dem Vortheil, welchen das durch die am wenigsten brechbaren Strahlen veränderte Chlorür vor dem durch Erhitzen umgewandelten besitzt und welcher darin besteht, dass es einen schwarzen Grund bildet, auf welchem sich die verschiedenen Nüancen abzeichnen, kommt noch der andere, dass es die grünen und gelben Tinten vollkommen bewahrt. Nach dem Roth zu bringt das Spektrum nur bis B eine lebhafte Farbe hervor; über diese Grenze hinaus tritt in den ersten Augenblicken keine Veränderung ein, da die schwarze Farbe, welche sich gebildet haben würde, über die ganze Fläche sich erstreckt. War jedoch das Chlorür zu Anfang nicht lange genug der

Einwirkung der rothen Strahlen ausgesetzt gewesen, so bringt das Sonnenspektrum noch zwischen B und A einen dunklen Eindruck hervor. Man erhält mittelst der so bereiteten Platten sehr schöne Bilder des Spectrums, die farbigen Ringe und die Bilder, welche sich beim Durchgange des polarisirten Lichts durch Krystallplatten bilden, werden ebenfalls mit ihren Farben wiedergegeben, auch kann man so Bilder der *Camera obscura* erhalten, welche so zu sagen vom Lichte selbst gemalt sind. Diese Bilder sind lebhafter als diejenigen, welche ich vor einigen Jahren erhalten habe, dennoch ist an eine praktische Anwendung bis jetzt noch nicht zu denken, da sich die Bilder nur im Dunkeln erhalten. Es ist mir noch nicht gelungen, die Einwirkung des zerstreuten Lichtes zu hemmen, welche in Kurzem die Bilder zerstört.

---

3) *Analyse des Citronensafts.*

Um die Aschenbestandtheile des Citronensafts zu untersuchen, quetschte H. M. Witt (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VIII*, 1. *pag.* 44) entschälte Citronen aus, colirte den Saft, dampfte ihn zur Trockne und glühte den Rückstand bis er weiss geworden. Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von $\dot{K}$, $\dot{Na}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dddot{Fe}$, $\dddot{Si}$, $\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}$, $\dddot{S}$, HCl und $\ddot{C}$, die Abwesenheit von $\dddot{Al}$ und Mn.

Die quantitative Analyse wurde wie gewöhnlich ausgeführt. Das Resultat derselben ist;

$\dot{K}$	44,251	43,545
$\dot{Na}$	1,6845	2,3996
$\dot{Ca}$	7,6631	7,4059
$\dot{Mg}$	3,2124	3,385
$\dddot{S}$	12,3540	—
Cl	1,209	1,2079
$\ddot{C}$	19,462	—
$\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}$	7,1971	7,7691
$\dddot{Fe}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}$	0,9385	1,198
$\dddot{Si}$	0,5986	0,542
Kohle	0,1035	

Die Bestandtheile kann man folgendermaassen verbunden annehmen:

$\dot{K}\ddot{C}$	57,725
$\dot{Na}\ddot{C}$	2,265
$\dot{K}\dddot{S}$	9,293
NaCl	2,026
$\dot{Ca}\dddot{S}$	13,935
$\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	3,687
$\dot{Mg}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	9,086
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\underline{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,060
$\dddot{Si}$	0,570

Der Aschengehalt des Saftes betrug im Mittel aus zwei Analysen 0,36 p. C. Daraus berechnet sich an unorganischen Stoffen

für 100 Th. des Saftes:

$\dot{K}$	1,597
$\dot{Na}$	0,077
$\dot{Ca}$	0,274
$\dot{Mg}$	0,120
$\dddot{S}$	0,448
Cl	0,045
$\ddot{C}$	0,707
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,273
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\underline{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,038
$\dddot{Si}$	0,021
	3,600

Literatur.

Das chemische Laboratorium der Universität Christiania und die darin ausgeführten chemischen Untersuchungen. Auf Veranlassung des akademischen Collegiums herausgeg. von Adolph Strecker, Direktor des Laboratoriums. (Universitäts-Programm f. d. zweite Halbjahr 1854.) Christiania, gedruckt bei Brögger u. Christie. 1854.

Fortsetzung von L. Gmelin's Handbuch der Chemie. In Verbindung mit Herrn Prof Schlossberger in Tübingen bearbeitet und herausgegeben von Dr. Karl List, Lehrer an der Gewerbeschnle in Göttingen, mit Zusätzen von Justus v. Liebig, Prof. in München. Des ganzen Werkes 38ste Lieferung. Heidelberg, Universitäts-Buchhandlung von Karl Winter. 1854.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1854.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LXI—LXIII.

A.

Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu . . . .

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.



